



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Nowe modele metody sprzężonych klasterów do opisu stanów elektronowych z trzema niesparowanymi elektronami

**Author:** Marta Olszówka

**Citation style:** Olszówka Marta. (2014). Nowe modele metody sprzężonych klasterów do opisu stanów elektronowych z trzema niesparowanymi elektronami. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski  
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii

Marta Olszówka

**Nowe modele metody sprzężonych klasterów  
do opisu stanów elektronowych z trzema  
niesparowanymi elektronami**

Praca doktorska wykonana  
w Zakładzie Chemii Teoretycznej  
Instytutu Chemii pod kierunkiem  
prof. dr hab. Moniki Musiał

Katowice 2014

Składam serdeczne podziękowania Pani Profesor Monice Musiał za wszelką pomoc, jakiej mi udzieliła w czasie tworzenia tej pracy, a także za bezcenne wskazówki, inspirację i cierpliwość.

Panu Profesorowi Stanisławowi Kucharskiemu dziękuję za ukazanie mi piękna chemii kwantowej i za wsparcie, którym mnie obdarzył, gdy stawiałam swoje pierwsze kroki w tej dziedzinie.

Chciałabym również podziękować koleżankom i kolegom z Zakładu Chemii Teoretycznej za owocne dyskusje na tematy (głównie) naukowe.

Szczególnie dziękuję mojemu Towarzyszowi Życia, Emilowi, za wyrozumiałość i troskę, którymi otaczał mnie, gdy tworzyłam swoją pracę.

# Spis treści

<b>1</b>	<b>Wstęp</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Metody obliczeniowe</b>	<b>8</b>
2.1	Metoda Hartree-Focka . . . . .	8
2.1.1	Metoda Hartree-Focka z ograniczeniami spinowymi . . . . .	9
2.1.2	Metoda Hartree-Focka bez ograniczeń spinowych . . . . .	10
2.1.3	Otwartopowłokowa metoda Hartree-Focka z ograniczeniami spinowymi . . . . .	11
2.2	Metoda sprzężonych klasterów . . . . .	12
2.3	Metoda równań ruchu . . . . .	16
2.3.1	Zastosowanie metody równań ruchu do opisu układów otwartopowłokowych . . . . .	18
2.4	Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów w przestrzeni Focka	21
2.5	Hamiltonian pośredni . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Podstawy formalizmu diagramatycznego</b>	<b>25</b>
3.1	Diagramy Goldstone’a . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Bazy funkcyjne</b>	<b>28</b>
4.1	Bazy cc-pVXZ . . . . .	28
4.2	Bazy cc-pCVXZ . . . . .	28
4.3	Bazy aug-cc-pVXZ . . . . .	29
4.4	Bazy Pople’a . . . . .	29
4.5	Baza Sadleja . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Przegląd danych literaturowych</b>	<b>30</b>
<b>6</b>	<b>Badania własne</b>	<b>31</b>
6.1	Metoda potrójnego powinowactwa elektronowego . . . . .	31
6.1.1	Stan podstawowy . . . . .	31
6.1.2	Diagramatyczna konstrukcja operatora $\bar{H}$ . . . . .	34
6.1.3	Równania na amplitudy $R_3$ i $R_4$ . . . . .	37
6.1.4	Schemat obliczeniowy TEA . . . . .	40
6.2	Obliczenia metodą TEA dla trójrodników . . . . .	42
6.2.1	Obliczenia dla LiC . . . . .	43
6.2.2	Obliczenia dla NaC . . . . .	47

6.3	Zastosowanie metod DEA i DIP do wyznaczania struktury elektrono- wej cząsteczki tlenu . . . . .	51
6.3.1	DIP – sektor (0,2) . . . . .	53
6.3.2	DEA – sektor (2,0) . . . . .	54
6.3.3	Porównanie z literaturą . . . . .	54
6.3.4	Krzywe energii potencjalnej . . . . .	57
6.4	Badania oddziaływań nanostruktur węglowych z atomami litu i sodu	62
<b>7</b>	<b>Podsumowanie</b>	<b>71</b>
	<b>Literatura</b>	<b>74</b>

# 1 Wstęp

Współczesna chemia kwantowa pozwala na wyjątkowo precyzyjny opis układów zamkniętopowłokowych, nieposiadających niesparowanych elektronów. W przypadku własności takich układów rozwój nowych metod obliczeniowych może zagwarantować polepszenie dokładności uzyskiwanych wyników, jednak rzadko kiedy zaowocuje obserwacją ciekawych zmian jakościowych.

Zupełnie inaczej jest dla stanów otwartopowłokowych. Poprawny opis stanów elektronowych układów posiadających niesparowane elektrony wciąż stanowi pole dla rozwoju metod kwantowochemicznych. Niejednokrotnie trudne lub wręcz niemożliwe okazuje się wyznaczenie symetrii stanów wzbudzonych. Przy rozpatrywaniu dysocjacji molekuł zamkniętopowłokowych standardowe metody również mogą być nieskuteczne, jeśli produkty dysocjacji są rodnikami. O ile heterolityczny rozpad wiązania może z powodzeniem zostać przy ich pomocy zasymulowany, o tyle rozpad homolityczny pozostaje wyzwaniem.

W tym opracowaniu przedstawione zostanie podejście, które pozwala na przezwyciężenie wymienionych wyżej problemów. Zostaje to osiągnięte poprzez przyjęcie za stan referencyjny układu zamkniętopowłokowego, powstałego poprzez usunięcie/dodanie elektronów do badanego układu otwartopowłokowego. W ten sposób otrzymujemy kation lub anion, który stanowi dogodny punkt wyjściowy obliczeń. Następnie wobec tak zjonizowanego układu stosuje się formalizm (wielokrotnego) powinowactwa elektronowego (EA – *Electron Affinity*) lub (wielokrotnego) potencjału jonizacji (IP – *Ionization Potential*). W ten sposób otrzymuje się docelowy układ o odpowiedniej liczbie niesparowanych elektronów.

W niniejszej pracy dla zobrazowania opisanego powyżej podejścia posłużą zarówno układy o dwóch niesparowanych elektronach (tlen molekularny), jak i o trzech niesparowanych elektronach (LiC i NaC). W odniesieniu do układu  $O_2$  posłużono się formalizmem DIP (*Double Ionization Potential – Podwójny Potencjał Jonizacji*). Model ten został już uprzednio zaimplementowany i jest dostępny w niektórych pakietach obliczeniowych. Inaczej jest w przypadku układów o trzech niesparowanych elektronach. Do ich opisu zastosowano formalizm TEA (*Triple Electron Attachment – Potrójne Powinowactwo Elektronowe*), który specjalnie w tym celu został wyprowadzony i zakodowany w lokalnej wersji programu ACES2 rozwijanej w Zakładzie Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Śląskiego.

Dokładny opis właściwości układów otwartopowłokowych stanowi przedmiot zain-

interesowań współczesnej nauki nie tylko ze względu na potrzebę prowadzenia badań podstawowych. Dwu- i trójrodniki są indywiduami molekularnymi uczestniczącymi w mechanizmach wielu reakcji chemicznych, stąd możliwość zastosowania opracowanych metod do projektowania *in silico* syntez organicznych i nieorganicznych. Układami otwartopowłokowymi są również atomy metali przejściowych, których własności spektroskopowe mogą zostać wyznaczone w sposób teoretyczny przy użyciu prezentowanego tu podejścia, po uwzględnieniu efektów relatywistycznych.

Układy zawierające niesparowane elektrony cechują się zazwyczaj bardzo wysoką reaktywnością. Ze względu na to często niemożliwe lub niezwykle trudne okazuje się badanie w sposób eksperymentalny ich właściwości. W takich przypadkach wykonanie obliczeń teoretycznych może okazać się jedyną odpowiedzią. Wstępne obliczenia mogą również oszczędzić wiele czasu i środków podczas planowania złożonych syntez wykorzystujących kosztowne surowce.

Rodniki będące przedmiotem obliczeń w niniejszej rozprawie również są obiektem zainteresowania nauk stosowanych. Tlen atomowy i molekularny jest niezwykle istotny dla nauk medycznych i biologicznych nie tylko jako substancja będąca podstawą funkcjonowania większości organizmów żywych, ale również jako czynnik wpływający na produkcję wolnych rodników. Z kolei rodnikowe węgliki metali alkalicznych są interesujące ze względu na ich sugerowane zastosowanie jako dodatki do paliw raketowych opartych na stałym wodorze. Ze względu na inicjalny etap badań eksperymentalnych nad układami takimi jak LiC i NaC, badania teoretyczne wydają się być tym bardziej konieczne.

W przytoczonych tu badaniach wykorzystana została metoda sprzężonych klastarów (CC – *Coupled Cluster*). Jest to jedna z metod opartych na funkcji falowej, uwzględniająca korelację elektronową. Jako punkt wyjścia wykorzystuje ona metodę Hartree-Focka. Obliczenia związane z powinowactwem elektronowym i potencjałem jonizacji zostały zrealizowane przy pomocy metody równań ruchu (EOM – *Equation of Motion*), która jest uogólnieniem metody sprzężonych klastarów na stany wzbudzone i zjonizowane. Zastosowano warianty obliczeniowe powyższych metod, uwzględniające korelację elektronową w różnym stopniu. W celach porównawczych część obliczeń wykonano również wieloreferencyjną metodą sprzężonych klastarów w przestrzeni Focka (FSMRCC – *Fock Space Multireference Coupled Cluster*), która należy do najintensywniej rozwijanych metod opisujących stany wzbudzone.

Innowacyjność niniejszej pracy przejawia się zarówno w wykonaniu obliczeń niepublikowanych wcześniej własności molekularnych, ale również na opracowaniu i rozwinię-

ciu nowych metod obliczeniowych. Metoda potrójnego powinowactwa elektronowego nie jest dostępna w żadnym z ogólnodostępnych pakietów, a w ramach niniejszej pracy została ona zaimplementowana i przetestowana w lokalnej wersji pakietu ACES2.

Rozprawa składa się z siedmiu rozdziałów. W rozdziale drugim zostanie przedstawiony formalizm metody sprzężonych klasterów oraz metod służących do opisu stanów wzbudzonych. Rozdział trzeci przybliży diagramatyczny sposób wyprowadzenia równań modelu TEA. Kolejna część stanowi opis baz funkcyjnych stosowanych w obliczeniach. W rozdziale piątym dokonano przeglądu literatury, ze szczególnym uwzględnieniem metod stosowanych do badania efektów związanych z usuwaniem (IP) lub dołączaniem (EA) elektronów do układu wyjściowego.

Rozdział szósty, w którym wyróżniłam trzy części, przedstawia wyniki badań własnych. Rozdziały 6.1 i 6.2 zostały poświęcone wiodącemu tematowi niniejszej rozprawy, znajdującemu odzwierciedlenie w jej tytule, a mianowicie badaniom układów z trzema niesparowanymi elektronami. W rozdziale 6.1 przedstawiłam wyprowadzenie stosownych równań, w formie diagramatycznej oraz algebraicznej, natomiast w rozdziale 6.2 omówiłam wyniki wykonanych obliczeń. Rozdział 6.3 zawiera wyniki obliczeń dla cząsteczki tlenu, zarówno w formalizmie DIP i DEA.

W rozdziale 6.4 przedstawiłam uogólnienie oddziaływań Me-C, badanych w rozdziale 6.2, na szerszy kontekst, jaki stanowią oddziaływania metali alkalicznych z nanostrukturami węglowymi oraz grafenem z zastosowaniem metody DFT (*Density Functional Theory*).

W rozdziale siódmym znajduje się podsumowanie oraz wnioski.



## 2 Metody obliczeniowe

### 2.1 Metoda Hartree-Focka

Metoda Hartree-Focka (inaczej zwana metodą pola samouzgodnionego *SCF* – *Self Consistent Field*) jest jedną z metod przybliżonych pozwalających na rozwiązanie równania Schrödnigera dla układu wielu cząstek. Jest podstawą większości metod *ab initio*. Metoda ta opiera się na przybliżeniu jednoelektronowym, zgodnie z którym wieloelektronowa funkcja falowa sprowadza się do wyznacznika Slatera zbudowanego z funkcji jednoelektronowych (spinorbitali). Dla układu N-elektronowego wyznacznik Slatera ma postać:

$$\Psi = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_2(\tau_1) & \cdots & \phi_N(\tau_1) \\ \phi_1(\tau_2) & \phi_2(\tau_2) & \cdots & \phi_N(\tau_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\tau_N) & \phi_2(\tau_N) & \cdots & \phi_N(\tau_N) \end{vmatrix} \quad (1)$$

gdzie  $\phi_i$  jest to spinorbital będący iloczynem funkcji spinowej i orbitalnej (przestrzennej), natomiast  $\tau_j$  to współrzędne elektronów.

W metodzie Hartree-Focka energia stanu jest obliczana jako wartość oczekiwana hamiltonianu elektronowego:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2)$$

którego kolejne człony odpowiadają energii kinetycznej elektronów, energii oddziaływań elektron-jądro oraz energii oddziaływań elektron-elektron.

W celu przytoczenia wyrażenia na energię wprowadza się następujące całki:

- całka jednoelektronowa

$$I_i = \int \phi_i^*(k) \hat{h}_i(k) \phi_i(k) d\tau_k \quad (3)$$

gdzie  $\hat{h}_i(k)$  jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej i-tego elektronu:

$$\hat{h}_i(k) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta(k) + \hat{V}_{ne}(k) \quad (4)$$

- całka kulombowska

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(i) \phi_j^*(j) \frac{ke^2}{r_{ij}} \phi_i(i) \phi_j(j) d\tau_i d\tau_j \quad (5)$$

- całka wymienna

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(i) \phi_j^*(j) \frac{ke^2}{r_{ij}} \phi_i(j) \phi_j(i) d\tau_i d\tau_j \quad (6)$$

Zgodnie z przyjętymi oznaczeniami wyrażenie na energię układu N-elektronowego w metodzie Hartree-Focka przyjmuje postać:

$$E = \sum_i^N I_i + \sum_{i>j}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (7)$$

Energię wyznacza się rozwiązując w sposób iteracyjny układ równań Hartree-Focka postaci:

$$\hat{F} \phi_i(\tau_i) = \varepsilon_i \phi_i(\tau_i) \quad (8)$$

gdzie  $\hat{F}$  to operator Focka:

$$\hat{F} = \hat{h}_i + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (9)$$

W praktyce obliczeniowej orbitale molekularne ( $\varphi_i$ ) przedstawia się jako liniową kombinację orbitali atomowych  $\chi_a$ :

$$\varphi_i = \sum_a c_{ai} \chi_a \quad (10)$$

dzięki temu w kolejnych iteracjach optymalizuje się jedynie współczynniki rozwinięcia  $c_{ai}$ . Orbitale  $\chi_a$  mogą być typu Gaussa (GTO – *Gaussian Type Orbitals*) lub typu Slatra (STO – *Slater Type Orbitals*).

### 2.1.1 Metoda Hartree-Focka z ograniczeniami spinowymi (RHF – *Restricted Hartree-Fock*)

Metoda RHF jest stosowana do opisu zamkniętopowłokowych molekuł lub atomów. Została ona rozwinięta przez C. Roothaana i G. Halla [1], dlatego czasem zamiennie stosowana jest nazwa Równania Roothaana-Halla. Równania te przyjmują następującą formę macierzową:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (11)$$

gdzie  $\mathbf{F}$  jest macierzą Focka,

$\mathbf{C}$  macierzą współczynników,

$\mathbf{S}$  macierzą całek nakładania,

$\varepsilon$  diagonalną macierzą energii orbitalnych.

Są one przykładem zastosowania metody Galerkina do rozwiązania równań Hartree-Focka w określonej bazie. W odróżnieniu od różniczkowo-całkowych równań Hartree-Focka mają one postać macierzową, co umożliwia zastosowanie standardowych metod algebraicznych do ich rozwiązania.

Rozwiązaniem metody RHF jest czysta spinowo funkcja falowa, gdyż w tej metodzie nie dochodzi do kontaminacji spinowej.

### 2.1.2 Metoda Hartree-Focka bez ograniczeń spinowych (UHF – *Unrestricted Hartree-Fock*)

Metoda UHF jest jednym z najpopularniejszych sposobów opisu molekuł otwartopowłokowych, czyli takich dla których liczba elektronów o spinach  $\alpha$  i  $\beta$  nie jest równa. Jest oparta na przypisaniu różnych orbitali różnym spinom (DODS – *different orbitals for different spins*). W tym podejściu otrzymujemy do rozwiązania parę sprzężonych równań Roothana [2, 3]:

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \epsilon^\alpha \quad (12)$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \epsilon^\beta \quad (13)$$

oznaczenia analogiczne jak w metodzie RHF, indeksy  $\alpha$  i  $\beta$  odnoszą się do orbitali obsadzonych przez elektrony o spinie odpowiednio  $\alpha$  i  $\beta$ . Rozwiązaniem powyższych równań jest zestaw orbitali molekularnych i energii orbitalnych dla elektronów o spinie  $\alpha$  i osobny zestaw orbitali molekularnych i energii orbitalnych dla elektronów o spinie  $\beta$ .

Wyznacznik Slatera zawierający różne orbitale dla różnych spinów nie jest funkcją własną operatora kwadratu spinu –  $\hat{S}^2$ . Przykładowo dla dubletu średnia wartość kwadratu spinu  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  powinna wynosić 0,75. W rzeczywistości metoda UHF zwróci nieco większą wartość, ponieważ stan dubletowy będzie zanieczyszczony przez stan kwartetowy. Przeprowadzając obliczenia UHF należy zawsze sprawdzić stopień kontaminacji i jeśli jest ona znaczna zastosować alternatywne podejście. Taka ocena wymaga doświadczenia w stosowaniu tej metody i stanowi jedną z ważniejszych trudności metody UHF.

Mimo to metoda UHF jest często stosowana do opisu układów otwartopowłokowych, gdyż jej zaletą jest jednoznaczność rozwiązań (dana funkcja falowa odpowiada jednemu operatorowi Focka).

### 2.1.3 Otwartopowłokowa metoda Hartree-Focka z ograniczeniami spinowymi (ROHF – *Restricted Open-shell Hartree-Fock*)

Metoda ROHF [4] jest wariantem metody Hartree-Focka przeznaczonym do opisu układów otwartopowłokowych. Polega na zastosowaniu podwójnie obsadzonych orbitali molekularnych w takim stopniu, w jakim jest to możliwe. Pojedynczo obsadzone orbitale użyte zostają wyłącznie do opisu niesparowanych elektronów. Metoda ta jest uważana za nieskomplikowaną w swoich założeniach, lecz trudną w implementacji. Podobnie jak w przypadku metody RHF prowadzi do równań Roothaana-Halla:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (14)$$

oznaczenia analogiczne jak w podrozdziale poświęconym metodzie RHF.

Jej wadą jest fakt, że różne kanonikalizacje mogą prowadzić do różnych orbitali i energii orbitalnych, ale tej samej funkcji falowej, całkowitej energii i innych obserwabli. Ponadto rozwijanie metod posthartree-fockowskich na jej podstawie jest utrudnione ze względu na brak jednoznacznie zdefiniowanych orbitali molekularnych. Jednakże możliwa jest implementacja metod posthartree-fockowskich opartych na ROHF, jeśli są one niezmiennicze ze względu na dobór orbitali [5].

## 2.2 Metoda sprzężonych klasterów

Metoda sprzężonych klasterów (*Coupled-Cluster*) [6–15] jako metoda bazująca na funkcji falowej dąży do podania rozwiązania równania Schrödingera:

$$\hat{H} |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_0\rangle \quad (15)$$

gdzie  $\hat{H}$  to hamiltonian,  $|\Psi_0\rangle$  to funkcja falowa w stanie podstawowym, a  $E_0$  jest energią stanu podstawowego.

W dalszej części operatory będą oznaczane symbolami pozbawionymi „daszków”, aby uprościć formę graficzną wzorów.

Jak wspomniano we wstępie, metoda ta opiera się na rozwinięciu, według którego dokładna funkcja falowa dana jest wzorem:

$$|\Psi_0\rangle = e^T |\Phi_0\rangle \quad (16)$$

gdzie  $|\Phi_0\rangle$  jest stanem referencyjnym, najczęściej wyznaczonym metodą Hartree-Focka, natomiast  $T$  jest klasterowym operatorem wzbudzenia elektronowego. Możemy go wyrazić za pomocą sumy operatorów wzbudzeń od jedno- do N-krotnych:

$$T = \sum_{n=1}^N T_n = T_1 + T_2 + \dots + T_N \quad (17)$$

gdzie  $N$  jest liczbą elektronów w układzie.

Operator wzbudzeń n-krotnych możemy w formalizmie drugiej kwantyzacji zapisać jako:

$$T_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{ij\dots ab\dots} \sum_{ab\dots} t_{ij\dots}^{ab\dots} a^\dagger b^\dagger \dots ji \quad (18)$$

Symbole  $a^\dagger, b^\dagger, \dots (i, j, \dots)$  oznaczają operatory kreacji (anihilacji) elektronów na poziomach  $a, b, \dots (i, j, \dots)$ . Poziomy  $a, b, \dots$  są poziomami wirtualnymi (cząstkowymi), natomiast  $i, j, \dots$  zajętymi (dziurowymi).

Zgodnie z powyższym wzorem trzy pierwsze składniki operatora wzbudzeń mają postać:

$$T = \sum_i \sum_a t_i^a a^\dagger i + \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger ji + \frac{1}{36} \sum_{ijk} \sum_{abc} t_{ijk}^{abc} a^\dagger b^\dagger c^\dagger kji \quad (19)$$

Współczynniki  $t_{ijk\dots}^{abc\dots}$  to amplitudy klasterowe. Ich znalezienie jest celem obliczeń metody sprzężonych klasterów. Amplitudy są antysymetryzowane, tzn.:

$$t_{ij}^{ab} = -t_{ij}^{ba} = -t_{ji}^{ab} = t_{ji}^{ba} \quad (20)$$

$$t_{ijk}^{abc} = -t_{ijk}^{bac} = -t_{jik}^{abc} = t_{jik}^{bac} = \dots \quad (21)$$

Wynika stąd, że dla danego zestawu indeksów mamy tylko jedną wartość amplitudy z dokładnością do znaku.

Rozwijając operator  $e^T$  w szereg Taylora otrzymamy:

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2!}T^2 + \frac{1}{3!}T^3 + \dots \quad (22)$$

co rozwiązuje problem umieszczenia operatora  $T$  w wykładniku oraz działania operatora  $e^T$  na funkcję referencyjną. Powyższy szereg jest nieskończony, jednak działając na wektor  $|\Phi_0\rangle$  ulega ograniczeniu, ponieważ zarówno liczba orbitali molekularnych, jak liczba wzbudzeń są skończone. Jeśli wstawimy go do wzoru (16) to otrzymamy:

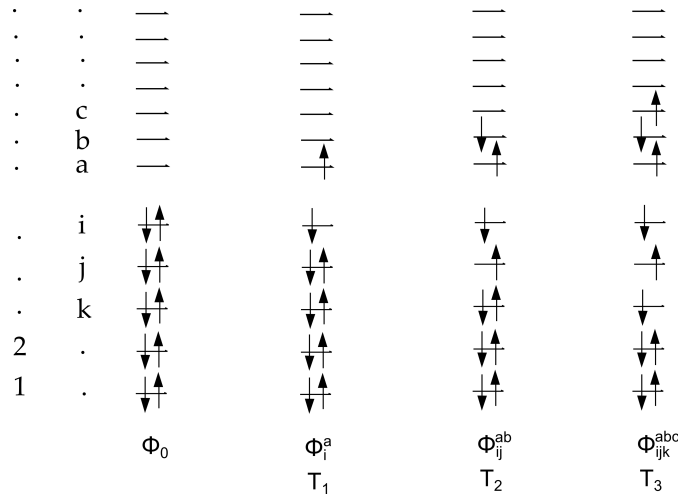
$$\Psi_0 = (1 + T_1 + T_2 + \dots + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \dots + \frac{1}{6}T_1^3 + \dots)\Phi_0 \quad (23)$$

Operatory  $T$  ze sobą komutują, ponieważ zbudowane są wyłącznie z operatorów kreacji (w sensie cząstkowo-dziurowym).

Rozwinięcie klasterowe jest rozwinięciem funkcji stanu podstawowego na konfiguracje wzbudzone:

$$\Psi_0 = \Phi_0 + \sum_{a,i} t_i^a \Phi_i^a + \frac{1}{4} \sum_{a,b,i,j} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b + t_j^a t_i^b) \Phi_{ij}^{ab} + \frac{1}{36} \sum_{a,b,c,i,j,k} (t_{ijk}^{abc} + t_{ij}^{ab} t_k^c \dots) \Phi_{ijk}^{abc} + \dots \quad (24)$$

Powyższe rozwinięcie jest analogiczne do stosowanego w metodzie CI (*Configuration Interaction*). Graficzne przedstawienie konfiguracji wzbudzonych, o których mowa przedstawione jest na Rysunku 1.



Rysunek 1. Przykład działania operatorów wzbudzeń na stan referencyjny.

Wprowadzamy rozwinięcie klasterowe do równania Schrödingera (15):

$$H_N e^T |\Phi_0\rangle = \Delta E_0 e^T |\Phi_0\rangle \quad (25)$$

gdzie  $H_N$  to hamiltonian w porządku normalnym, natomiast  $\Delta E_0$  to energia korelacji:

$$H_N = H - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (26)$$

$$\Delta E_0 = E - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (27)$$

Mnożąc obustronnie równanie (25) przez  $e^{-T}$  otrzymujemy:

$$e^{-T} H_N e^T | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 | \Phi_0 \rangle \quad (28)$$

Dokonujemy rzutowania na wektor  $| \Phi_0 \rangle$  otrzymując wyrażenie na energię korelacji elektronowej:

$$\Delta E_0 = \langle \Phi_0 | e^{-T} H_N e^T | \Phi_0 \rangle \quad (29)$$

gdzie  $e^{-T} H_N e^T$  to tzw. hamiltonian transformowany przez podobieństwo  $\bar{H}_N$ .

Natomiast równanie, którego rozwiązaniem są amplitudy otrzymujemy rzutując równanie (28) na konfiguracje wzbudzone:

$$\langle \Phi_{ij...}^{ab...} | e^{-T} H_N e^T | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (30)$$

Zgodnie z twierdzeniem Campbella-Bakera-Hausdorffa hamiltonian transformowany przez podobieństwo można rozwinąć w szereg komutatorowy:

$$\bar{H}_N = e^{-T} H_N e^T = H_N + [H_N, T] + \frac{1}{2} [[H_N, T], T] + \dots = (H_N e^T)_c \quad (31)$$

gdzie indeks  $c$  wskazuje, że w rozwinięciu pojawiają się wyłącznie diagramy spójne (*connected*).

Równanie na energię przyjmuje wtedy postać:

$$\Delta E_0 = \langle \Phi_0 | (H_N e^T)_c | \Phi_0 \rangle \quad (32)$$

Podobnie można zapisać równanie na amplitudy:

$$\langle \Phi_{ij...}^{ab...} | (H_N e^T)_c | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (33)$$

W przedstawionych powyżej rozważaniach uwzględnialiśmy w rozwinięciu  $e^T$  wszystkie wyrazy, które dają niezerowy wkład do równania. Takie podejście nie jest użyteczne w praktyce ze względu na komplikację równań oraz duży koszt obliczeniowy. Z tego względu stosowane modele obliczeniowe zdefiniowane są przez długość rozwinięcia klasterowego (17). W modelu CCSD [11] uwzględnia się jedynie wzbudzenia jednokrotne i dwukrotne ( $S$  - *Singles*,  $D$  - *Doubles*):

$$T = T_1 + T_2 \quad (34)$$

Równania na amplitudy przyjmują wówczas postać:

$$\langle \Phi_i^a | [H_N(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{6}T_1^3)]_c | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (35)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | [H_N(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{6}T_1^3 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_1^2T_2 + \frac{1}{24}T_1^4)]_c | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (36)$$

Podobnie zdefiniowany został wyższy model – CCSDT [12] (T - Triples):

$$T = T_1 + T_2 + T_3 \quad (37)$$

Równania na amplitudy przyjmują wówczas postać:

$$\langle \Phi_i^a | [H_N(1 + T_1 + T_2 + T_3 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{6}T_1^3)]_c | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (38)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | [H_N(1 + T_1 + T_2 + T_3 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + T_1T_3 + \frac{1}{6}T_1^3 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_1^2T_2 + \frac{1}{24}T_1^4)]_c | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (39)$$

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | [H_N(T_2 + T_3 + T_1T_2 + T_1T_3 + \frac{1}{2}T_2^2 + T_2T_3 + \frac{1}{2}T_1^2T_2 + \frac{1}{2}T_1^2T_3 + \frac{1}{2}T_1T_2^2 + \frac{1}{6}T_1^3T_2)]_c | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (40)$$

Uwzględniając jeszcze wyższe wzbudzenia otrzymujemy warianty CCSDTQ [16] (Q - Quadruples) oraz CCSDTQP [17] (P - Pentuples).

Powyższe modele skalują się z rozmiarem układu jak  $n^l N^{l+2}$ , gdzie  $n$  to liczba zajętych orbitali,  $N$  to liczba niezajętych orbitali,  $l$  to maksymalny poziom wzbudzenia uwzględniany w rozwinięciu klastrowym. Zgodnie z tym wzorem złożoność obliczeniowa jest następująca:

$$\text{CCSD} \sim n^2 N^4$$

$$\text{CCSDT} \sim n^3 N^5$$

$$\text{CCSDTQ} \sim n^4 N^6$$

$$\text{CCSDTQP} \sim n^5 N^7$$



### 2.3 Metoda równań ruchu

Punktem wyjściowym metody równań ruchu [18–20] jest funkcja stanu podstawowego, otrzymana w metodzie sprzężonych klastrow. Funkcja falowa stanu wzbudzonego lub zjonizowanego jest następnie parametryzowana liniowo przez działanie operatora  $R(k)$ :

$$|\Psi_k\rangle = R(k)e^T|\Phi_0\rangle \quad (41)$$

Operator  $R(k)$ , podobnie jak operator klastrowy  $T$ , można zapisać jako sumę operatorów wzbudzeń jedno-, dwu- itd. aż do  $N$ -krotnych:

$$R(k) = r_0(k) + R_1(k) + R_2(k) + R_3(k) + \dots + R_N(k) \quad (42)$$

gdzie  $r_0$  jest stałą, a  $R_n$  operatorem wzbudzeń  $n$ -krotnych.

Postać operatora zależy od tego, czy celem obliczeń jest energia wzbudzenia (EE) [10,20–26], potencjał jonizacji (IP) [10,24,27–31] lub powinowactwo elektronowe (EA) [10,31–34]. Dla wariantu EE-EOM-CC możemy go zdefiniować w formalizmie drugiej kwantyzacji jako:

$$R^{EE} = r_0 + \sum_{ai} r_i^a a^\dagger i + \frac{1}{4} \sum_{ab} \sum_{ij} r_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger ji + \dots \quad (43)$$

Analogiczny operator w wariancie IP-EOM-CC ma postać:

$$R^{IP} = \sum_i r_i i + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{ij} r_{ij}^a a^\dagger ji + \dots \quad (44)$$

Natomiast dla wariantu EA-EOM-CC wyraża się wzorem:

$$R^{EA} = \sum_a r^a a^\dagger + \frac{1}{2} \sum_{ab} \sum_i r_i^{ab} a^\dagger b^\dagger i + \dots \quad (45)$$

Podobnie można zdefiniować operatory  $R(k)$  dla wariantów kilkukrotnej jonizacji dodatniej lub ujemnej (DIP [35–39], DEA [40–45], TIP, TEA [46] itd.). Warto zaznaczyć, że w modelach DIP i DEA mamy do czynienia jedynie z wkładami  $R_2$ ,  $R_3$ , ..., natomiast w modelach TIP i TEA z wkładami począwszy od  $R_3$ .

$$R^{DIP} = R_2 + R_3 + \dots = \frac{1}{2!} \sum_{i,j} r_{ij} r_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_{a,i,j,k} r_{ijk}^a a^\dagger kji + \dots \quad (46)$$

$$R^{DEA} = R_2 + R_3 + \dots = \frac{1}{2!} \sum_{a,b} r^{ab} a^\dagger b^\dagger + \frac{1}{3!} \sum_{a,b,c,i} r_i^{abc} a^\dagger b^\dagger c^\dagger i + \dots \quad (47)$$

$$R^{TIP} = R_3 + R_4 + \dots = \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} r_{ijk} kji + \frac{1}{4!} \sum_{a,i,j,k,l} r_{ijkl}^a a^\dagger lkji + \dots \quad (48)$$

$$R^{TEA} = R_3 + R_4 + \dots = \frac{1}{3!} \sum_{a,b,c} r^{abc} a^\dagger b^\dagger c^\dagger + \frac{1}{4!} \sum_{a,b,c,d,i} r_i^{abcd} a^\dagger b^\dagger c^\dagger d^\dagger i + \dots \quad (49)$$

Rozważmy jednocześnie równanie Schrödingera dla stanu podstawowego i wzbudzonego:

$$H_N |\Psi_0\rangle = \Delta E_0 |\Psi_0\rangle \quad (50)$$

$$H_N |\Psi_k\rangle = \Delta E_k |\Psi_k\rangle \quad (51)$$

Wstawiając funkcję falową stanu wzbudzonego mamy:

$$H_N R(k) |\Phi_0\rangle = \Delta E_k R(k) |\Phi_0\rangle \quad (52)$$

Następnie mnożąc lewostronnie równanie Schrödingera dla stanu podstawowego przez  $R(k)$  i odejmując je od powyższego równania otrzymujemy postać komutatorową równania ruchu:

$$[H_N, R(k)] e^T |\Phi_0\rangle = \omega_k R(k) e^T |\Phi_0\rangle \quad (53)$$

gdzie  $\omega_k = \Delta E_k - \Delta E_0$  jest energią przejścia ze stanu podstawowego do docelowego (wzbudzenia lub jonizacji). Z powyższego równania wynika, że może ona zostać policzona bez konieczności wyznaczania  $\Delta E_k$  i  $\Delta E_0$ .

Mnożąc lewostronnie równanie (52) przez operator  $e^{-T}$  i korzystając z faktu, że operatory wzbudzeń  $R(k)$  i  $T$  komutują, otrzymujemy:

$$e^{-T} H_N e^T R(k) |\Phi_0\rangle = \Delta E_k R(k) |\Phi_0\rangle \quad (54)$$

gdzie  $\bar{H}_N = e^{-T} H_N e^T = (H_N e^T)_c$  to hamiltonian transformowany przez podobieństwo. Otrzymujemy więc równanie w następującej postaci:

$$\bar{H}_N R(k) |\Phi_0\rangle = \Delta E_k R(k) |\Phi_0\rangle \quad (55)$$

i po prostych przekształceniach:

$$[\bar{H}_N, R(k)] |\Phi_0\rangle = \omega_k R(k) |\Phi_0\rangle \quad (56)$$

Definiując  $\bar{\bar{H}}_N = \bar{H}_N - \Delta E_0$  i podstawiając do (55) otrzymujemy:

$$\bar{\bar{H}}_N R(k) |\Phi_0\rangle = \omega_k R(k) |\Phi_0\rangle \quad (57)$$

Czyli przeprowadzając obliczenia EOM-CC dla każdej energii wzbudzenia należy rozwiązać równanie własne:

$$\bar{\bar{\mathbf{H}}}_N \mathbf{R}_k = \omega_k \mathbf{R}_k \quad (58)$$

gdzie  $\omega_k$  jest diagonalną macierzą energii przejść, a  $\bar{\bar{\mathbf{H}}}_N$  reprezentuje macierz operatora  $\bar{\bar{H}}_N$  w podprzestrzeni konfiguracyjnej, np. dla modelu TEA( $R_4$ )-EOM-CCSD:

$$\bar{\bar{\mathbf{H}}}_N = \begin{bmatrix} \langle \mathbf{T} | \bar{\bar{\mathbf{H}}} | \mathbf{T} \rangle & \langle \mathbf{T} | \bar{\bar{\mathbf{H}}} | \mathbf{Q} \rangle \\ \langle \mathbf{Q} | \bar{\bar{\mathbf{H}}} | \mathbf{T} \rangle & \langle \mathbf{Q} | \bar{\bar{\mathbf{H}}} | \mathbf{Q} \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{\bar{\mathbf{H}}}_{\mathbf{T}\mathbf{T}} & \bar{\bar{\mathbf{H}}}_{\mathbf{T}\mathbf{Q}} \\ \bar{\bar{\mathbf{H}}}_{\mathbf{Q}\mathbf{T}} & \bar{\bar{\mathbf{H}}}_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}} \end{bmatrix} \quad (59)$$

natomiast operator  $R_k$  jest prawostronnym wektorem własnym niehermitowskiej macierzy  $\bar{\bar{\mathbf{H}}}$ .  $\mathbf{T} \equiv \Phi^{abc}$  reprezentuje wyznacznik Slatera odpowiadający konfiguracji z trzema dodatkowymi elektronami natomiast symbol  $\mathbf{Q} \equiv \Phi_i^{abcd}$  reprezentuje konfigurację, w której przyłączeniu trzech dodatkowych elektronów towarzyszy pojedyncze wzbudzenie. Tak więc obliczenia metodą EOM sprowadzają się do diagonalizacji macierzy hamiltonianu transformowanego w odpowiedniej podprzestrzeni konfiguracyjnej.

Model TEA uwzględniający wyłącznie operator  $R_3$  skaluje się z rozmiarem układu jak  $N^5$ , gdzie  $N$  to liczba orbitali wirtualnych. Uwzględnienie operatora  $R_4$  zwiększa skalowanie do  $n^1 N^6$  ( $n$ - liczba orbitali zajętych).

Hamiltonian transformowany można rozwinąć w następującą sumę:

$$\bar{H} = I^0 + \sum_{k=0}^2 I_k^1 + \sum_{k=0}^4 I_k^2 + \sum_{k=0}^3 I_k^3 + \sum_{k=0}^3 I_k^4 + \dots \quad (60)$$

gdzie  $I_k^n$  to  $n$ -ciałowy element o  $k$  liniach anihilacyjnych (lub  $k$  operatorach anihilacji). Składniki operatora  $\bar{H}$  bez linii anihilacyjnych (linii pod werteksem) stanowią elementy równań na amplitudy klasterowe.

### 2.3.1 Zastosowanie metody równań ruchu do opisu układów otwartopowłokowych

Obliczenia metodą EOM-CC mogą mieć dwojaki cel. W sposób bezpośredni umożliwiają wyznaczenie wartości potencjału jonizacji, powinowactwa elektronowego i energii wzbudzenia. Z naszego punktu widzenia jednak bardziej interesujące jest zastosowanie pośrednie. Umożliwia ono opis stanów elektronowych układów otwartopowłokowych w oparciu o funkcję referencyjną dla układu zamkniętopowłokowego.

Przyjmijmy za punkt startowy rozważań układ A, pozbawiony ładunku. Przeprowadzając obliczenia IP-EOM-CC otrzymamy informację o stanach elektronowych jonu  $A^+$ , natomiast obliczenia EA-EOM-CC o stanach elektronowych jonu  $A^-$ . Jednak w przypadku gdy A jest układem otwartopowłokowym, korzystniejsze może okazać się

przyjęcie za stan referencyjny jego wersji zjonizowanej. Przeanalizujemy ten schemat postępowania na kilku przykładach.

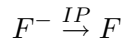
Pierwszy z nich to atom sodu ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ), który posiada jeden niesparowany elektron, co przysparza trudności obliczeniowych. Usunięcie tego elektronu prowadzi do zamkniętopowłokowego kationu  $Na^+$  (Rys.2.), którego energia może zostać z łatwością obliczona [32].



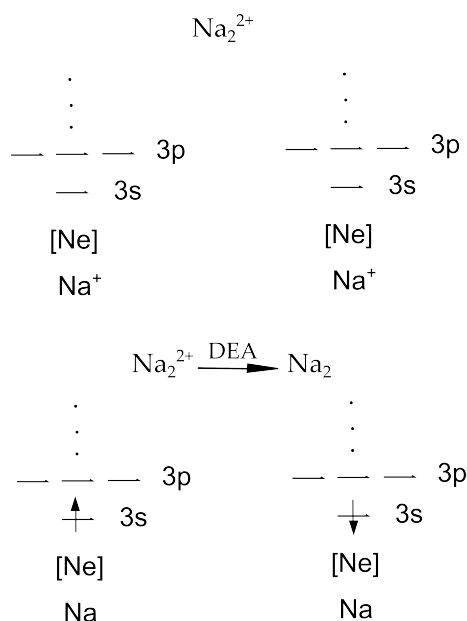
Rysunek 2. Konfiguracja elektronowa atomu i kationu sodu.

W następnym kroku przeprowadza się obliczenia EA dla kationu sodu, co w efekcie daje energię stanu podstawowego i stanów wzbudzonych obojętnego atomu.

Z inną sytuacją spotykamy się w przypadku atomu fluoru ( $1s^2 2s^2 2p^5$ ). Tutaj konfigurację zamkniętopowłokową najłatwiej jest osiągnąć poprzez dołączenie jednego elektronu i wykonanie obliczeń IP dla jonu  $F^-$  ( $1s^2 2s^2 2p^6$ )

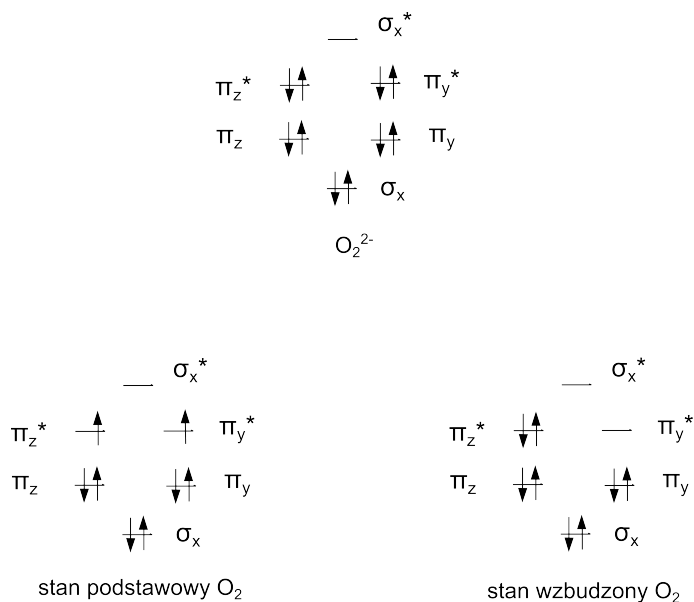


Również układy zamkniętopowłokowe w niektórych przypadkach mogą zostać prawidłowo opisane jedynie za pomocą powyższego rozumowania. Jest tak w przypadku homolitycznej dysocjacji molekuly  $Na_2$  [41, 42]. Funkcja referencyjna dla rozseparowanych, obojętnych atomów nie jest dobrze zdefiniowana. Stosując standardowe metody, przy nieskończonej odległości międzyatomowej, otrzymano by funkcję referencyjną o złamanej symetrii. Dlatego bardziej korzystne okazuje się rozważenie podwójnie dodatnio zjonizowanej cząsteczki, która dysocjuje na dwa fragmenty zamkniętopowłokowe (izoelektryczne z atomem neonu). Dla takich fragmentów funkcja referencyjna jest dobrze opisana. Zastosowanie formalizmu podwójnego powinowactwa elektronowego sprowadza układ spowrotem do elektrycznie obojętnego (Rys.3.).



Rysunek 3. Konfiguracja elektronowa molekuły  $\text{Na}_2^{2+}$  i  $\text{Na}_2$ .

Jednym z układów otwartopowłokowych, będących przedmiotem badań niniejszej rozprawy jest molekularny tlen [47,48]. Obojętna molekula w stanie podstawowym posiada dwa niesparowane elektrony, więc dogodnym podejściem jest przyjęcie za stan referencyjny jonu  $\text{O}_2^{2-}$ . Obliczenia DIP dla  $\text{O}_2^{2-}$  pozwalają wyznaczyć energię stanu podstawowego i stanów wzbudzonych (Rys.4.).



Rysunek 4. Konfiguracje elektronowe zjonizowanej i obojętnej molekuły tlenu.

Za przykład cząsteczek o trzech niesparowanych elektronach mogą służyć molekuły LiC oraz NaC [46] (stan podstawowy obu to  $^4\Sigma^-$ ). Najlepszym rozwiązaniem w tym przypadku okazuje się wykorzystanie modelu TEA dla cząsteczek potrójnie zjonizowanych. Szereg wyników numerycznych, uzyskanych tą metodą, zostanie przytoczonych w dalszej części pracy

$$LiC^{3+} \xrightarrow{TEA} LiC$$

$$NaC^{3+} \xrightarrow{TEA} NaC$$

Należy zwrócić uwagę na fakt, że powyższe molekuły są układami otwartopowłokowymi w całym zakresie odległości międzyatomowych, a nie tylko podczas dysocjacji homolitycznej, jak to było w przypadku cząsteczki  $Na_2$ .

## 2.4 Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów w przestrzeni Focka

Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów w przestrzeni Focka [49–59] jest jednym z najprężniej rozwijanych obecnie ujęć metody sprzężonych klasterów. Przestrzeń konfiguracyjna w tej metodzie jest podzielona na przestrzeń modelową ( $M$ ) i przestrzeń do niej ortogonalną ( $M_\perp$ ). W celu omówienia formalizmu FSMRCC konieczne jest wprowadzenie operatorów: rzutującego funkcję falową na przestrzeń modelową ( $P$ ) oraz na przestrzeń ortogonalną ( $Q$ ).

$$P = \sum_K |\Phi_K\rangle\langle\Phi_K| \quad (61)$$

$$Q = 1 - P \quad (62)$$

gdzie 1 to operator tożsamościowy.

Sumowanie w powyższym wzorze następuje po wszystkich wyznacznikach w przestrzeni modelowej, również zjonizowanych dodatnio i ujemnie.

Działając operatorem  $P$  na funkcję falową otrzymujemy funkcję modelową.

$$P\Psi_k = \Psi_k^0 \quad (63)$$

Funkcję modelową możemy zdefiniować jako tę część funkcji falowej, która znajduje się w przestrzeni modelowej. Aby odtworzyć z niej dokładną funkcję falową trzeba zadziałać operatorem falowym ( $\Omega$ ).

$$\Omega\Psi_k^0 = \Psi_k \quad (64)$$

Na podstawie tych dwóch operatorów możemy skonstruować równanie Blocha, będące podstawą podejścia wieloreferencyjnego:

$$H\Omega P = \Omega P H \Omega P = \Omega H_{eff} P \quad (65)$$

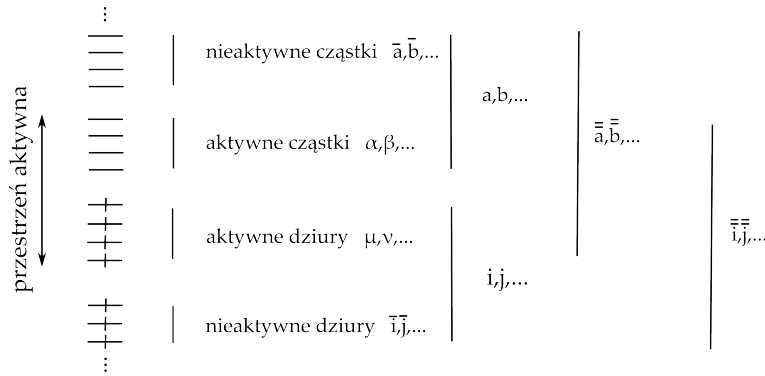
gdzie  $H_{eff} = PH\Omega P$  jest nazywany hamiltonianem efektywnym. Jego równanie własne ma następującą postać:

$$H_{eff}|\Psi_k^0\rangle = E_k|\Psi_k^0\rangle \quad (66)$$

Podejście FS jest walencyjnie uniwersalne, co oznacza że operator falowy jest zdefiniowany uniwersalnie dla wszystkich wyznaczników modelowych:

$$\Omega = \{e^{\tilde{S}}\}P = \{e^{\tilde{S}+T}\}P = e^T\{e^{\tilde{S}}\}P \quad (67)$$

gdzie  $T$  to standardowy operator klasterowy, a  $\tilde{S}$  to uniwersalny operator klasterowy.



Rysunek 5. Klasyfikacja jednoelektronowych poziomów.

Przyjmujemy uniwersalną próżnię Fermiego ( $\Phi_0$ ) dla całej rozważanej przestrzeni konfiguracji. Funkcje tworzące tę przestrzeń pogrupowane są w sektory, w zależności od typu wzbudzenia i/lub jonizacji. Dla danego sektora konieczne jest również rozważenie wszystkich niższych sektorów. Tak więc operator  $\tilde{S}^{(k,l)}$  jest sumą operatorów ze wszystkich sektorów (i,j) gdzie  $i \leq k$ ;  $j \leq l$ . Z kolei operator wzbudzeń lub jonizacji  $S^{(i,j)}$  może zostać, podobnie jak standardowy operator klasterowy (któremu w metodzie wieloreferencyjnej odpowiada operator  $S^{(0,0)}$ ), rozwinięty w sumę:

$$S^{(i,j)} = S_1^{(i,j)} + S_2^{(i,j)} + S_3^{(i,j)} + \dots \quad (68)$$

W wariacie rozważanym w niniejszej pracy (DIP-FS-CCSD) mamy:

$$S^{(0,2)} = S_2^{(0,2)} \quad (69)$$

oraz

$$\tilde{S}^{(0,2)} = S^{(0,1)} + S^{(0,2)} \quad (70)$$

W formalizmie drugiej kwantyzacji operator  $\tilde{S}_n$  ma następującą postać:

$$\tilde{S}_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{\bar{a}\bar{b}\dots\bar{i}\bar{j}\dots} 's_{\bar{i}\bar{j}\dots}^{\bar{a}\bar{b}\dots} \bar{a}^\dagger \bar{b}^\dagger \dots \bar{j} \bar{i} \quad (71)$$

gdzie kreski nad indeksami oznaczają rozszerzenie sumowania na aktywne cząstki/dziury (Rys.5.):

$$\{\bar{a}\} = \{a\} + \{\mu\} \quad (72)$$

$$\{\bar{i}\} = \{i\} + \{\alpha\} \quad (73)$$

Prim oznacza, że wzbudzenia w obrębie przestrzeni aktywnej są wzbronione. Indeks  $i$  przebiega po poziomach dziurowych (zajętych), natomiast  $a$  po poziomach cząstkowych (niezajętych).

Podejście wieloreferencyjne gwarantuje, że hamiltonian efektywny jest ograniczony do małej podprzestrzeni wartości własnych w porównaniu do zwykłego hamiltonianu. W sformułowaniu standardowym wartości własne uzyskuje się przez iteracyjne rozwiązanie równań na amplitudy klasterowe w danym sektorze:

$$Q^{(k,l)}(\bar{H}\{e^{\tilde{S}^{(k,l)}}\})_c P^{(k,l)} = Q^{(k,l)}(\{e^{\tilde{S}^{(k,l)}}\} P^{(k,l)} \tilde{H}_{eff}^{(k,l)})_c P^{(k,l)} \quad (74)$$

Równanie Blocha w sektorze (0,2) przyjmuje postać:

$$Q^{(0,2)}(\bar{H}\{e^{S_1^{(0,1)}+S_2^{(0,1)}+S_2^{(0,2)}}\})_c P^{(0,2)} = Q^{(0,2)}(\{e^{S_1^{(0,1)}+S_2^{(0,1)}+S_2^{(0,2)}}\} P^{(0,2)} \tilde{H}_{eff}^{(0,2)})_c P^{(0,2)} \quad (75)$$

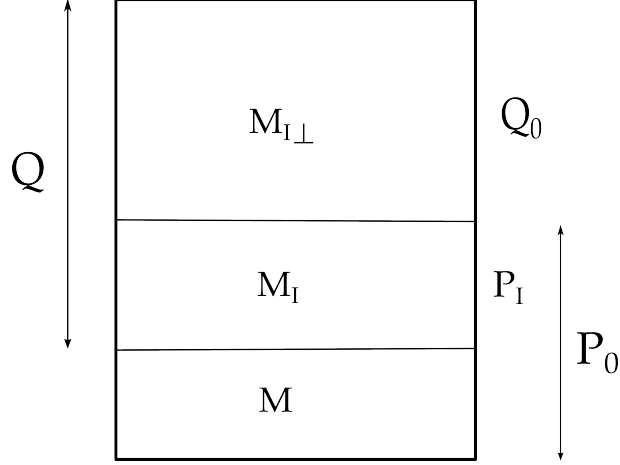
gdzie  $\tilde{H}_{eff}^{(0,2)} = H_{eff}^{(0,1)} + H_{eff}^{(0,2)}$ .

Takie podejście ma swoje wady: w zależności od przyjętej bazy funkcyjnej, przestrzeni modelowej oraz geometrii mogą pojawić się stany intruderowe. W przypadku większych przestrzeni modelowych mogą one prowadzić do problemów z uzbieżnieniem rozwiązań.

## 2.5 Hamiltonian pośredni

Środkiem zaradczym na trudności wspomniane w poprzednim rozdziale może być zastąpienie standardowego sformułowania innym, opartym na hamiltonianie pośrednim (IH - *Intermediate Hamiltonian*) [60–65]. Umożliwia ono wykonywanie obliczeń dla obszerniejszych przestrzeni aktywnych i baz funkcyjnych. Sformułowanie to dostarcza takich samych wartości własnych, jak to oparte na hamiltonianie efektywnym, ale znacznie upraszcza rozwiązanie równań na amplitudy klasterowe.





Rysunek 6. Operatory rzutowania stosowane w metodzie IH-FS-CC.

Podejście oparte na IH polega na stworzeniu przestrzeni buforowej między przestrzenią modelową a ortogonalną (Rys.6.), a co za tym idzie pomiędzy pożądanymi stanami, a pozostałymi. Przestrzeń pośrednia ( $M_I$ ) dla sektora (0,2) składa się ze wszystkich wyznaczników uzyskanych przez podwójną jonizację stanu referencyjnego. Wartości własne hamiltonianu efektywnego mogą zostać wyznaczone poprzez rozwiązanie zagadnienia własnego dla hamiltonianu pośredniego  $H_I$ , skonstruowanego z hamiltonianu transformowanego i operatorów klasterowych z niższego sektora:

$$H_I^{(0,2)} = P_0^{(0,2)}(1 - Y^{(0,2)})\bar{H}(1 + Y^{(0,2)})P_0^{(0,2)} \quad (76)$$

gdzie  $Y^{(0,2)} = Q_0^{(0,2)}X^{(0,2)}P^{(0,2)}$  natomiast  $X^{(0,2)} = \{e^{\tilde{S}^{(0,2)}} - 1\}P^{(0,2)}$ . Powyższe równanie może zostać uproszczone do postaci:

$$H_I^{(0,2)} = P_0^{(0,2)}\bar{H}P_0^{(0,2)} + P_0^{(0,2)}\bar{H}Y^{(0,2)}P^{(0,2)} \quad (77)$$

gdzie  $\bar{H}$  to hamiltonian transformowany. Szczegóły dotyczące tego sformułowania opisane zostały w pracach [36, 64, 65].

Kolejność wykonywanych kroków obliczeniowych w metodzie IH-FS-CC (0,2) jest następująca:

1. Rozwiązanie sektora (0,0) dla stanu podstawowego.
2. Konstrukcja  $\bar{H}$  przy użyciu uzbieżnionych amplitud.
3. Wybór przestrzeni aktywnej i rozwiązanie sektora jednowalencyjnego (0,1).  
Może to zostać zrealizowane na dwa sposoby: stosując hamiltonian efektywny lub diagonalizując  $\bar{H}$  w zjonizowanej przestrzeni (IP-EOM-CC). Oba podejścia dają te same wartości własne, ale różne wektory własne. Jest tak, ponieważ

metoda EOM wykorzystuje pełną normalizację, podczas gdy podejście oparte na hamiltonianie efektywnym wykorzystuje normalizację pośrednią.

4. Posiadając amplitudy sektora jednowalencyjnego można przystąpić do konstrukcji operatora  $Y^{(2,0)}$ .
5. Posiadając  $Y^{(2,0)}$  konstruujemy hamiltonian pośredni w oparciu o równanie 77.
6. Diagonalizacja  $H_I^{(2,0)}$  w przestrzeni podwójnie zjonizowanych konfiguracji.

### 3 Podstawy formalizmu diagramatycznego

Najprostszym sposobem generowania równań w metodzie sprzężonych klasterów jest metoda diagramatyczna [10, 66], której podstawowe założenia zostaną pokrótce objaśnione w niniejszym rozdziale. Zbiór elementarnych reguł dotyczących konstrukcji wyrażeń diagramatycznych jest następujący:

1. Strzałki skierowane w górę to linie cząstkowe, oznaczane literami  $a, b, c, d \dots$
2. Strzałki skierowane w dół to linie dziurowe, oznaczane literami  $i, j, k, l \dots$
3. Linia przerywana (werteks) związana z dwoma liniami oznacza całkę jednoelektronową, natomiast związana z czterema liniami oznacza całkę dwuelektronową.

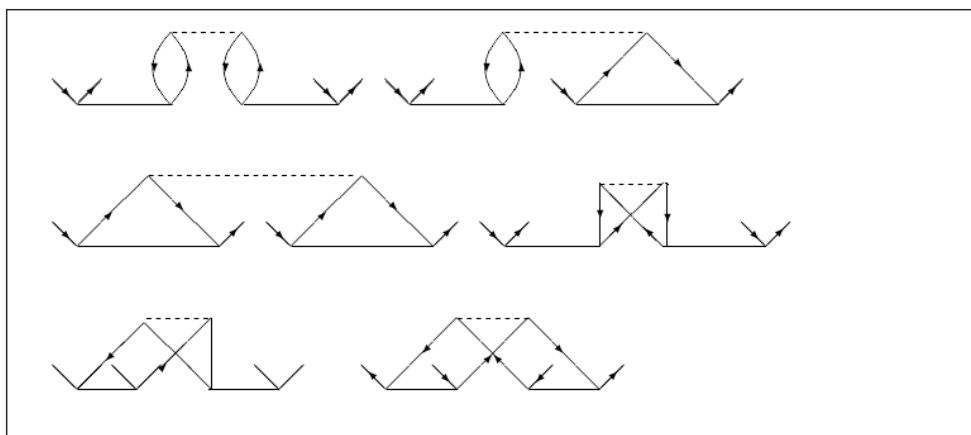
$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} r \\ \diagdown \\ \text{---} \otimes \\ \diagup \\ s \end{array} & = & \langle r|f|s \rangle \\
 \\
 \begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} r \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \\ t \end{array} & & \begin{array}{c} s \\ \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \\ u \end{array} \\
 & = & \langle rs||tu \rangle = \langle rs|tu \rangle - \langle rs|ut \rangle
 \end{array}
 \end{array}$$

4. Linie nad werteksem odpowiadają operatorom kreacji, pod werteksem – operatorom anihilacji.
5. Liczba linii wchodzących do werteksu jest równa liczbie linii wychodzących.
6. Każdej kontrakcji odpowiada połączenie linii w diagramie.
7. Znak diagramu otrzymujemy podnosząc  $(-1)$  do potęgi równej sumie ilości linii dziurowych ( $h$ ) i pętli ( $l$ ):  $(-1)^{h+l}$

8. Współczynnik  $\frac{1}{2}$  jest przypisywany diagramom posiadającym pionową oś symetrii.
9. Wyrażenie algebraiczne przedstawione diagramem powinno być poprzedzone operatorem permutacji, permutującym linie otwarte  $\sum_P (-1)^P P$  w przypadku diagramów antysymetryzowanych lub pary indeksów  $(ia/jb)$  w przypadku diagramów Goldstone'a.

### 3.1 Diagramy Goldstone'a

Diagramy Goldstone'a to diagramy topologicznie nierównoważne, czyli takie którym odpowiadają nieidentyczne wyrażenia algebraiczne. Spośród zbioru diagramów Goldstone'a możemy wybrać grupę tych diagramów, które można otrzymać wzajemnie przez zamianę linii wychodzących lub wchodzących do tego samego wierzchołka (Rys.7.). Odpowiada to przestawieniu indeksów w *bra* lub *ket* całki odpowiadającej wierzchołkowi, na którym dokonano zamiany linii. Jeżeli wybranemu diagramowi z grupy przypiszemy wyrażenie algebraiczne, w którym wszystkim wierzchołkom przyporządkowano całki antysymetryzowane, to wyrażenie takie będzie reprezentować sumę wszystkich diagramów Goldstone'a należących do tej grupy. W ten sposób otrzymujemy diagram antysymetryzowany (diagram Brandowa).



Rysunek 7. Przykład diagramów Goldstone'a odpowiadających jednemu diagramowi antysymetryzowanemu.

Diagramy Goldstone'a stosuje się najczęściej w przypadku gdy stan referencyjny składa się z podwójnie obsadzonych orbitali, gdzie elektronom  $\alpha$  i  $\beta$  odpowiada taka sama część przestrzenna (tak jak w metodzie RHF). Wysumowanie po spinie prowadzi do przypisania diagramowi współczynnika  $2^l$  ( $l$  – liczba pętli), a każdemu

diagramowi o pionowej osi symetrii odpowiada współczynnik  $1/2$ .

Inaczej sytuacja wygląda w przypadku, gdy różnym spinom przypisujemy różne orbitale (DODS), jak w metodzie UHF. Wtedy należy posłużyć się diagramami antysymetryzowanymi, podzielonymi na bloki spinowe. Diagramom antysymetryzowanym przyporządkowuje się czynnik  $(1/2)^m$ , gdzie  $m$  jest liczbą par linii równoważnych (dwie linie łączące te same wertykсы, biegnące w tym samym kierunku).

Jako że niniejsza praca dotyczy metody dedykowanej dla zamkniętopowłokowego stanu referencyjnego, równania na modele TEA-EOM-CCSD i TEA( $R_4$ )-EOM-CCSD zostaną przedstawione w formalizmie Goldstone'a.

## 4 Bazy funkcyjne

Dobór odpowiedniej bazy funkcyjnej jest ważnym krokiem poprzedzającym dokonanie obliczeń kwantowochemicznych. Z jednej strony baza musi być na tyle obszerna, aby umożliwić otrzymanie poprawnych wyników, z drugiej strony jej wielkość nie może przekraczać zdolności obliczeniowej komputera, na którym wykonywane są obliczenia. Oprócz rozmiaru bazy funkcyjnej ważne jest również rozważenie rodzaju funkcji, jakie powinny wchodzić w jej skład. Dla modelowania większości właściwości chemicznych konieczne jest uwzględnienie funkcji polaryzacyjnych, czyli funkcje o większej liczbie kwantowej  $l$ , niż w orbitalu HOMO danego atomu. Są one zwykle dodawane w postaci nieskontraktowanej.

Kolejnym rodzajem funkcji pojawiającym się często w bazach są funkcje dyfuzyjne. Cechują się one małym wykładnikiem, a co za tym idzie dużym zasięgiem radialnym. Jest to szczególnie istotne w przypadku anionów i w opisie słabych wiązań.

Jednym z najczęściej stosowanych w obliczeniach post-hartreefockowskich typów baz funkcyjnych są bazy Dunninga, tzw. bazy *correlation consistent* [67]. Zostały one zaprojektowane w taki sposób, aby zbiegać się do granicy bazy kompletnej (CBS – complete basis set) po zastosowaniu technik ekstrapolacyjnych. Wszystkie bazy funkcyjne tego rodzaju zawierają funkcje polaryzacyjne.

W obliczeniach wykonanych w ramach niniejszej pracy wykorzystano bazy Dunninga, bazę Pople’a 6-31G\* i bazę PBS, omówione szczegółowo w kolejnych podrozdziałach.

### 4.1 Bazy cc-pVXZ

Najprostszym typem baz Dunninga są bazy cc-pVXZ, gdzie  $X=D, T, Q, 5, 6, \dots$  ( $D$  – double,  $T$  – triple  $\dots$ ). W ich nazwach ”cc-p” oznacza *correlation-consistent polarized*, a zatem są to bazy zawierające funkcje polaryzacyjne.  $V$  oznacza, że są to bazy wyłącznie walencyjne (valence-only). Kolejne bazy z tego szeregu zawierają coraz więcej funkcji polaryzacyjnych ( $d, f, g, \dots$ ). Dzięki systematycznej konstrukcji tych baz funkcyjnych niemal każda własność oparta na energii może zostać ekstrapolowana do CBS.

### 4.2 Bazy cc-pCVXZ

Bazy Dunninga mogą zostać powiększone o funkcje rdzenia ( $C$  w nazwie od słowa *core*). Taka potrzeba zachodzi między innymi w przypadku optymalizacji geometrii

oraz obliczeń właściwości jądrowych. Ich stosowanie może być również zalecane w przypadku metod, dla których przestrzeń aktywną stanowią zajęte orbitale.

### 4.3 Bazy aug-cc-pVXZ

W oparciu o bazy Dunninga stworzono również bazy poszerzone o funkcje dyfuzyjne (aug – augmented) [68]. Znajdują one zastosowanie w opisie anionów, stanów elektronowo wzbudzonych, właściwości elektrycznych i długozasięgowych oddziaływań. Ich wadą jest szybki wzrost liczby funkcji w wyniku systematycznego generowania kolejnych baz tego szeregu. Skutkuje to znacznym zwiększeniem kosztów obliczeniowych.

### 4.4 Bazy Pople’a

Bazy wprowadzone przez grupę Johna Pople’a [69] są typowo nazywane zgodnie z notacją X-YZg, gdzie X oznacza ilość orbitali typu Gaussa wchodzących w skład funkcji bazy rdzenia atomowego, Y i Z oznaczają, że każdy orbital walencyjny składa się z dwóch funkcji bazy. Pierwsza to liniowa kombinacja Y orbitali typu Gaussa, a druga Z orbitali typu Gaussa. Jeśli w nazwie bazy pojawia się więcej cyfr, oznacza to że orbitale walencyjne są reprezentowane przez większą liczbę funkcji. Gwiazdka w nazwie oznacza uwzględnienie polaryzacji.

W niniejszej pracy zastosowano bazę 6-31G\*, która zawiera dwie funkcje reprezentujące orbitale walencyjne (*double-zeta*). Dla pierwiastków od litu do wapnia baza ta zawiera dodatkowo 6 funkcji polaryzacyjnych typu d. Ponadto dla pierwiastków od skandu do cynku uwzględnione zostaje 10 polaryzacyjnych funkcji typu f.

### 4.5 Baza Sadleja

Polaryzacyjna baza funkcyjna Sadleja (PBS) [70] zawiera dwie funkcje dla orbitali walencyjnych (*double zeta*) oraz funkcje dyfuzyjne. Została opracowana z myślą o obliczeniach własności elektrycznych, daje dobre wyniki dla momentów dipolowych, polaryzowalności, stanów wzbudzonych.

## 5 Przegląd danych literaturowych

Mimo iż metoda równań ruchu jest znana już od kilkudziesięciu lat, jej zastosowanie do opisu dysocjacji układów otwartopowłokowych jest dosyć nowatorskie. Dotychczasowe prace koncentrowały się na wykorzystaniu pojedynczych potencjałów jonizacji (IP) [27–31, 71] i powinowactw elektronowych (EA) [31–34] w odniesieniu do układów posiadających jeden niesparowany elektron. Równie szeroko omawiane były w literaturze podwójne potencjały jonizacji (DIP) [35, 37, 38, 47, 73] i powinowactwa elektronowe (DEA) [38, 40]. Pojawiają się również rozwiązania oparte na formalizmie metod wieloreferencyjnych, jednak mieszczące się w tej samej logice obliczeniowej, co ta przyjęta w niniejszej pracy. Zostały one przytoczone w kilku publikacjach [36, 39, 41, 59, 72]. Dotychczas tylko jedna praca poruszyła problem opisu układów o trzech niesparowanych elektronach za pomocą potrójnego powinowactwa elektronowego [46].

Obiektem badań były różnorodne indywidua molekularne o odpowiedniej dla danej metody liczbie elektronów poza zamkniętą powłoką. Do sztandarowych przykładów należą atomowy fluor (IP) i atomowy węgiel (DEA) [40, 41, 72]. Równie ciekawym zagadnieniem, które może być opisane w ten sposób jest izomeryzacja i rotacja wewnętrzna molekuł organicznych. Zjawiska tego typu zostały przeanalizowane na takich przykładach jak cyklobutadien, etylen i acetylen [35]. Podejście polegające na wykorzystaniu (wielokrotnych) potencjałów jonizacji i powinowactw elektronowych jest również bardzo przydatne do opisu dysocjacji molekuł, gdy produktami są układy otwartopowłokowe. Można tu przytoczyć rozpad cząsteczek  $F_2$  [36, 38],  $Na_2$ ,  $N_2H_4$  i  $C_2H_6$  [40, 41]. Niewątpliwą zaletą proponowanego podejścia jest również fakt, że otrzymujemy wyniki zarówno dla stanu podstawowego, jak i stanów wzbudzonych, co również znalazło odzwierciedlenie w literaturze [37, 41, 45].

Warte przytoczenia są również prace dotyczące molekularnego tlenu, jako że w dalszej części przytoczone zostaną wyniki obliczeń dla tego układu. Cząsteczka  $O_2$  była przedmiotem badań opartych na metodzie sprzężonych klasterów w pracy No-oijena [47]. Z kolei Szalay i współpracownicy [74] zastosowali wobec tego układu wieloreferencyjną metodę mieszania konfiguracji (MRCI). Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów w przestrzeni Hilberta również znalazła zastosowanie w obliczeniach dla cząsteczki tlenu. Metoda ta może być sformułowana na dwa sposoby: Brillouina-Wignera (BW) [75–77] oraz Mukherjee’ego (Mk) [78, 79]. Wyniki prezentowane w niniejszej pracy, uzyskane w formalizmie przestrzeni Focka, pozostają w dobrej zgodności z cytowanymi tutaj publikacjami. Ogólna tendencja wskazuje,

że wyniki uzyskane metodą FS-MRCC są obarczone nieco większym błędem niż w podejściu Mukherjee, natomiast mniejszym niż w podejściu Brillouina-Wignera.

Układy o trzech niesparowanych elektronach stanowią wyzwanie dla metod *ab initio*, dlatego problematyka ta była poruszana w nielicznych publikacjach [46, 80]. Trójrodniki będące obiektem naszych badań, LiC oraz NaC, są molekułami bardzo niestabilnymi. Dotychczas opublikowano jedną pracę na temat właściwości NaC [81], natomiast LiC nie był obiektem żadnych badań eksperymentalnych. Ilość prac teoretycznych poświęconych tym układom jest nieco większa [82–87]. Konieczne jest dalsze studiowanie właściwości tych molekuł, ze względu na ich potencjalne zastosowania [88]. LiC może również służyć jako model oddziaływań wiążących atomy litu wewnątrz nanorurek węglowych [89].

## 6 Badania własne

### 6.1 Metoda potrójnego powinowactwa elektronowego

#### 6.1.1 Stan podstawowy

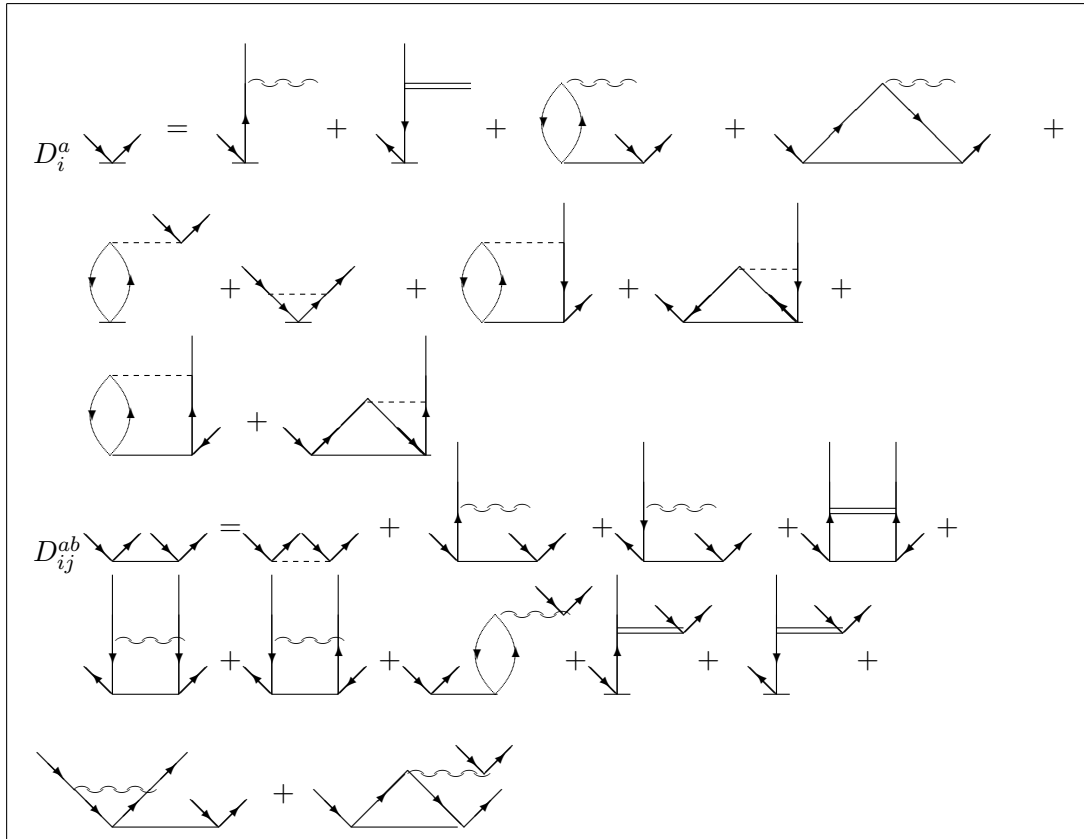
Pierwszym etapem schematu obliczeniowego metody równań ruchu jest dokonanie obliczeń dla stanu podstawowego. W niniejszej pracy prezentowane są wyniki uzyskane przy zastosowaniu metody CCSD do opisu stanu podstawowego. Poniżej przytoczono postać amplitud klasterowych (Rys.8.) oraz równań metody CCSD w postaci kwaziliniowej (Rys.9.).



$$\text{Diagram 1} = T_1, \text{Diagram 2} = T_2$$

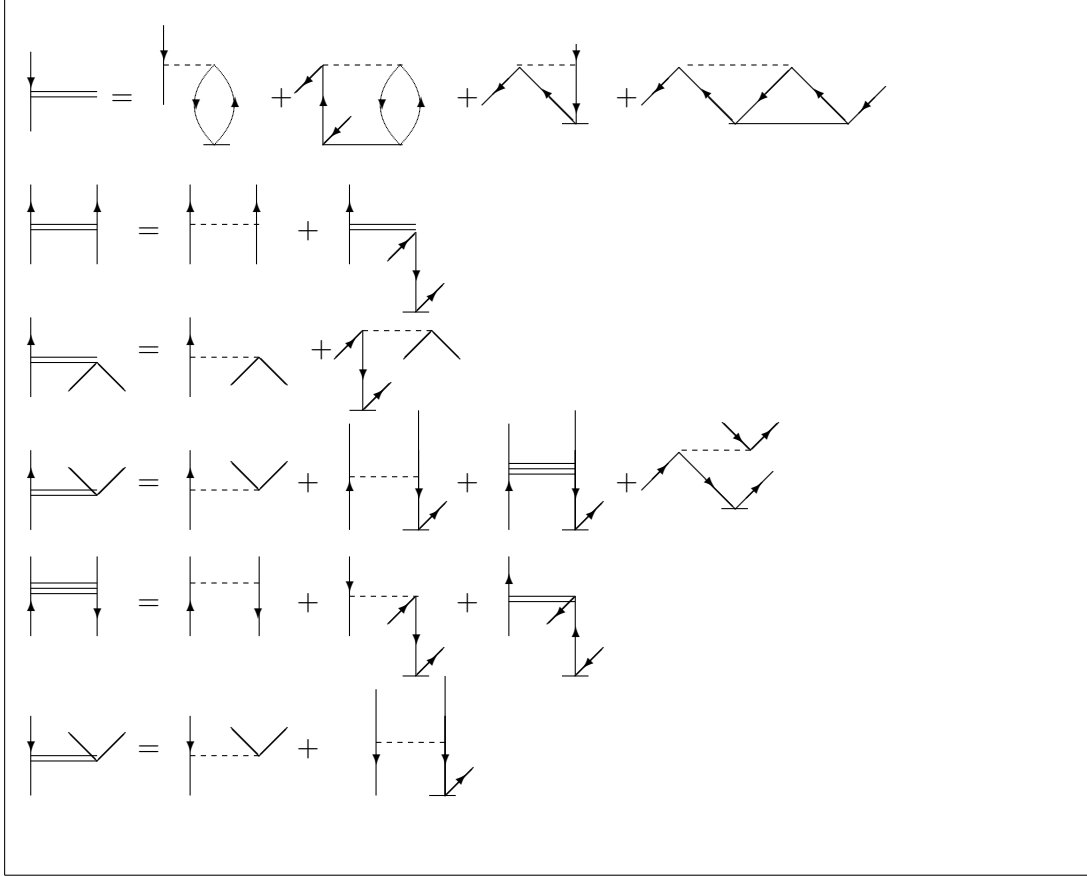
Rysunek 8. Postać diagramatyczna amplitud klasterowych  $T_n$ .





Rysunek 9. Kwaziliniowa postać równań CCSD w formalizmie diagramów Goldstone'a.

Do konstrukcji sfaktoryzowanych diagramów użyto diagramów pośrednich z przeddefiniowanym wierzchołkiem (Rys.10.) oraz niektórych elementów hamiltonianu transformowanego, których postać przedstawiona zostanie w następnym podrozdziale (Rys.12.).



Rysunek 10. Diagramy pośrednie wykorzystywane przy konstrukcji kwaziliniowej postaci równań modelu CCSD.

Procedura faktoryzacji prowadzi do wyeliminowania z równań metody CCSD (35,36) członów nieliniowych. Otrzymuje się równania o następującej postaci:

$$\langle \Phi_i^a | (I_1'^1 T_1 + I_2^1 T_2 + I_2'^2 T_1 + I_3'^2 T_2 + I_4^2 T_3)_c | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (78)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | I_0^2 + I_1^1 T_2 + I_1'^2 T_1 + I_2''^2 T_2 | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (79)$$

W powyższych równaniach prim oznacza niekompletny wkład do hamiltonianu transformowanego. Wkłady te zostały oznaczone w diagramach podwójną linią (Rys.9.) i zdefiniowane na Rys.10.

Równania dla modelu CCSD przedstawiono w Tabeli 1.

Operator  $P(ia/jb)$  oznacza sumę dwóch wyrażeń tego samego typu, różniących się permutacją par  $(i, a)$  oraz  $(j, b)$ . Zakłada się sumowanie po powtarzających się indeksach, zarówno w powyższej Tabeli, jak i w Tabelach 2 i 3. Elementy hamiltonianu transformowanego oraz wyrażenia pośrednie są zdefiniowane w Tabeli 2.

Tabela 1: Wyrażenia algebraiczne równań dla modelu CCSD w formalizmie diagramów Goldstone'a

$D_i^a t_i^a =$	$I_e^a t_i^e - I_i'^m t_m^a + I_e^m (2t_{mi}^{ea} - t_{im}^{ea}) + (2v_{ei}^{ma} - v_{ei}^{am}) t_m^e -$ $v_{ei}^{mn} (2t_{mn}^{ea} - t_{mn}^{ae}) + v_{ef}^{ma} (2t_{mi}^{ef} - t_{im}^{ef})$
$D_{ij}^{ab} t_{ij}^{ab} =$	$v_{ij}^{ab} + P(ia/jb) [t_{ij}^{ae} I_e^b - t_{im}^{ab} I_j^m + \frac{1}{2} I_{ef}^{ab} t_{ij}^{ef} + \frac{1}{2} t_{mn}^{ab} I_{ij}^{mn} - t_{mj}^{ae} I_{ie}^{mb} - I_{ie}^{ma} t_{mj}^{eb} +$ $(2t_{mi}^{ea} - t_{im}^{ea}) I_{ej}^{mb} + t_i^e I_{ej}'^{ab} - t_m^a I_{ij}'^{mb}]$

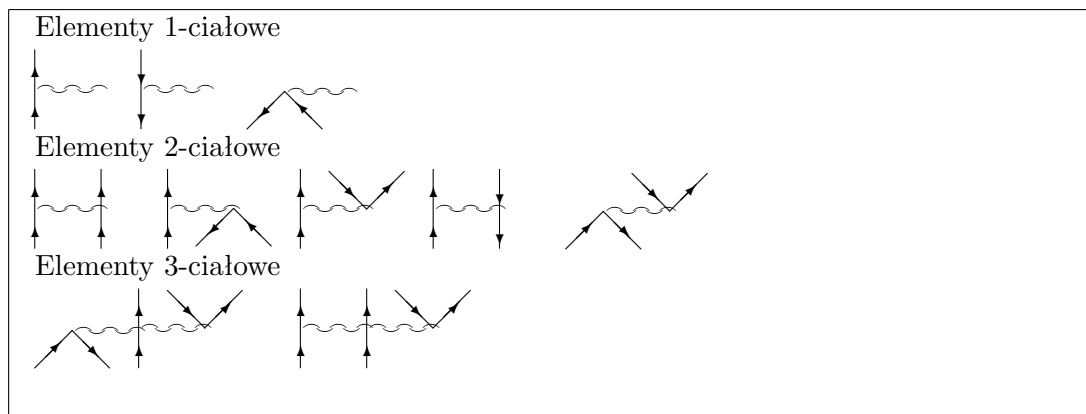
Tabela 2: Elementy hamiltonianu transformowanego i diagramy pośrednie w formalizmie Goldstone'a

Symbol	Wyrażenie
$I_a^i$	$2v_{ae}^{im} t_m^e - v_{ea}^{im} t_m^e$
$I_b^a$	$2v_{be}^{am} t_m^e - v_{be}^{ma} t_m^e - 2v_{eb}^{mn} t_{mn}^{ea} + v_{be}^{mn} t_{mn}^{ea} + I_b^m t_m^a$
$I_j^i$	$I_j'^i + I_e^i t_j^e$
$I_j^i$	$2v_{je}^{im} t_m^e - v_{ej}^{im} t_m^e + 2v_{ef}^{mi} t_{mj}^{ef} - v_{ef}^{im} t_{mj}^{ef}$
$I_{kl}^{ij}$	$v_{kl}^{ij} + v_{ef}^{ij} t_{kl}^{ef} + P(ik/jl) t_k^e I_{el}^{ij}$
$I_{bd}'^{ac}$	$v_{bd}^{ac} - I_{bd}^{am} t_m^c$
$I_{bc}'^{ai}$	$v_{bc}^{ai} - v_{bc}^{mi} t_m^a$
$I_{jb}^{ia}$	$v_{jb}^{ia} - \frac{1}{2} v_{eb}^{im} t_{jm}^{ea} - I_{jb}^{im} t_m^a + v_{eb}^{ia} t_j^e$
$I_{bj}^{ia}$	$v_{bj}^{ia} + v_{be}^{im} t_{mj}^{ea} - \frac{1}{2} v_{mb}^{ie} t_{jm}^{ae} - \frac{1}{2} v_{be}^{im} t_{mj}^{ae} + v_{be}^{ia} t_j^e - I_{bj}^{im} t_m^a$
$I_{ci}'^{ab}$	$v_{ci}^{ab} - v_{ci}^{am} t_m^b - t_m^a v_{ci}^{mb} + t_m^b \chi_{am}^{ci}$
$I_{jk}'^{ia}$	$v_{jk}^{ia} + v_{ef}^{ia} t_{jk}^{ef}$
$\chi_{bi}^{aj}$	$v_{bi}^{aj} - t_m^a v_{ib}^{jm} + t_i^e I_{be}^{aj}$

Niektóre z wkładów są pomnożone przez czynnik 1/2 aby uniknąć dwukrotnego wygenerowania odpowiadających im diagramów.

### 6.1.2 Diagramatyczna konstrukcja operatora $\bar{H}$

W pierwszej kolejności należy przytoczyć postać diagramatyczną elementów składowych równań, do których należą elementy hamiltonianu transformowanego (Rys.11.).



Rysunek 11. Jedno-, dwu- i trójciałowe elementy hamiltonianu transformowanego  $I^1, I^2, I^3$ .

Na poniższym rysunku (Rys.12.) przedstawiono wkłady diagramatyczne do elementów hamiltonianu transformowanego. Uwzględniono wyłącznie te, występujące w modelu TEA-EOM-CCSD, przy założeniu hartree-fockowskiego stanu referencyjnego.

Rysunek 12:

Elementy 1-ciałowe

$$\text{Diagram 1} = \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3}$$

$$\text{Diagram 4} = \text{Diagram 5} + \text{Diagram 6} + \text{Diagram 7} + \text{Diagram 8} + \text{Diagram 9}$$

$$\text{Diagram 10} = \text{Diagram 11} + \text{Diagram 12} + \text{Diagram 13} + \text{Diagram 14} + \text{Diagram 15}$$

Elementy 2-ciałowe

$$\text{Diagram 16} = \text{Diagram 17} + \text{Diagram 18}$$

$$\text{Diagram 19} = \text{Diagram 20} + \text{Diagram 21} + \text{Diagram 22} + \text{Diagram 23} + \text{Diagram 24}$$

$$\text{Diagram 25} + \text{Diagram 26}$$

$$\text{Diagram 27} = \text{Diagram 28} + \text{Diagram 29} + \text{Diagram 30} + \text{Diagram 31}$$

$$\text{Diagram 32} = \text{Diagram 33} + \text{Diagram 34} + \text{Diagram 35}$$

$$\text{Diagram 36} = \text{Diagram 37} + \text{Diagram 38} + \text{Diagram 39} + \text{Diagram 40} + \text{Diagram 41} + \text{Diagram 42} + \text{Diagram 43}$$

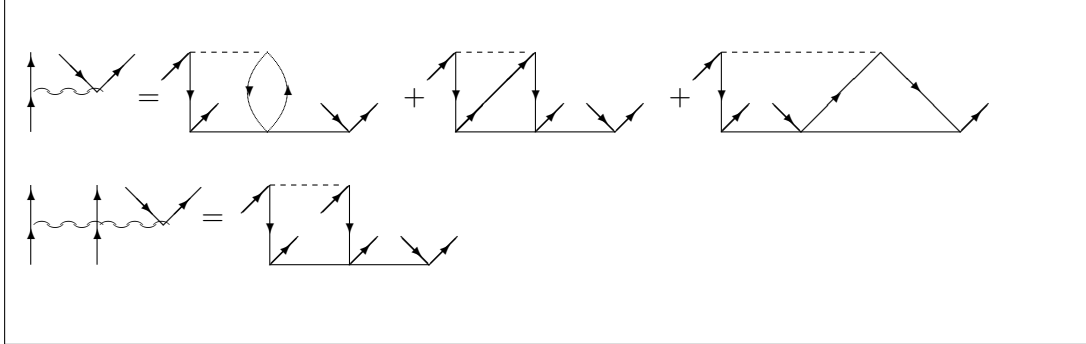
$$\text{Diagram 44} = \text{Diagram 45} + \text{Diagram 46}$$

Elementy 3-ciałowe

$$\text{Diagram 47} = \text{Diagram 48}$$

$$\text{Diagram 49} = \text{Diagram 50}$$

Potencjalnie możliwe jest również rozpatrzenie modelu TEA-EOM-CCSDT, jednak wymagałoby to uwzględnienia również elementów hamiltonianu transformowanego zawierających amplitudę  $T_3$  (Rys.13.)



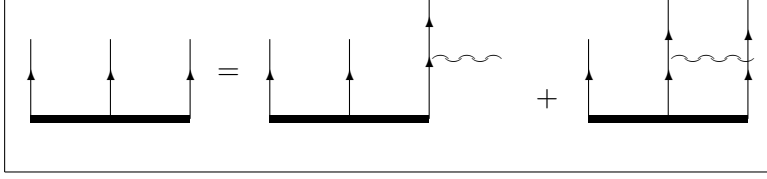
Rysunek 13. Dodatkowe elementy  $\tilde{H}$  występujące w modelu TEA-EOM-CCSDT.

Tabela 3: Wyrażenia algebraiczne elementów hamiltonianu transformowanego w formalizmie Goldstone'a użyte w części EOM w modelach TEA-EOM-CCSD i TEA-EOM-CCSDT. Wkłady oznaczone kolorem niebieskim występują jedynie w modelu TEA-EOM-CCSDT.

Symbol	Wyrażenie
$I_a^i$	$2v_{ae}^{im}t_m^e - v_{ea}^{im}t_m^e$
$I_b^a$	$2v_{be}^{am}t_m^e - v_{be}^{ma}t_m^e - 2v_{eb}^{mn}t_{mn}^{ea} + v_{be}^{mn}t_{mn}^{ea} + I_b^m t_m^a$
$I_j^i$	$2v_{je}^{im}t_m^e - v_{ej}^{im}t_m^e + 2v_{ef}^{mi}t_{mj}^{ef} - v_{ef}^{im}t_{mj}^{ef} + I_e^{it_j^e}$
$I_{bd}^{ac}$	$v_{bd}^{ac} - I_{bd}^{am}t_m^c + v_{bd}^{mn}t_{mn}^{ac}$
$I_{jb}^{ia}$	$v_{jb}^{ia} - \frac{1}{2}v_{eb}^{im}t_{jm}^{ea} - I_{jb}^{im}t_m^a + v_{eb}^{ia}t_j^e$
$I_{bj}^{ia}$	$v_{bj}^{ia} + v_{be}^{im}t_{mj}^{ea} - \frac{1}{2}v_{mb}^{ie}t_{jm}^{ae} - \frac{1}{2}v_{be}^{im}t_{mj}^{ae} + v_{be}^{ia}t_j^e - I_{bj}^{im}t_m^a$
$I_{bi}^{ac}$	$v_{bi}^{ac} - I_{ci}^{am}t_m^b - t_m^a I_{ib}^{cm} + t_i^e v_{be}^{ac} - t_{mi}^{ac}t_m^b - t_{mi}^{ae}I_{be}^{ac} + t_{mn}^{ac}I_{bi}^{mn} - 2t_{mni}^{aec}v_{be}^{mn} + t_{mni}^{eac}v_{be}^{mn} + t_{min}^{aec}v_{be}^{mn}$
$I_{ja}^{ki}$	$v_{ja}^{ki} + t_j^e v_{ea}^{ki}$
$I_{ca}^{bi}$	$v_{ca}^{bi} - t_m^b v_{ca}^{mi}$
$I_{dbi}^{jca}$	$-t_{mi}^{ca}v_{db}^{jm}$
$I_{dbi}^{eca}$	$-t_{mi}^{ca}I_{db}^{em} + t_{mni}^{eca}v_{db}^{mn}$

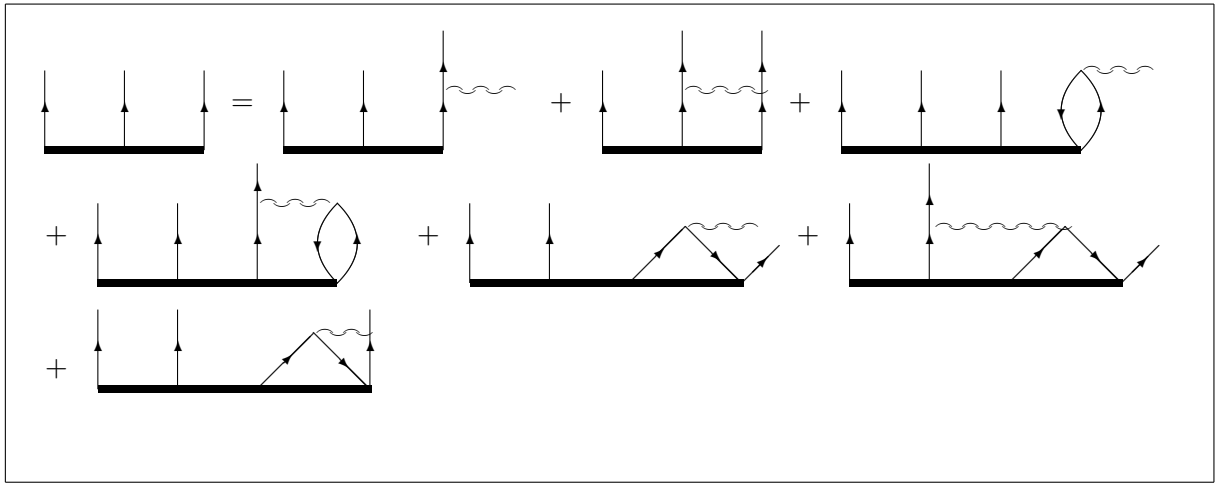
### 6.1.3 Równania na amplitudy $R_3$ i $R_4$

W najprostszym wariancie, nazywanym TEA-EOM-CCSD (Rys.14.) uwzględnia się jedynie operator  $R_3$ , pomijając wyższe wzbudzenia. Wszystkie równania zostały przytoczone w formalizmie diagramów Goldstone'a, którym posłużono się również w trakcie kodowania.

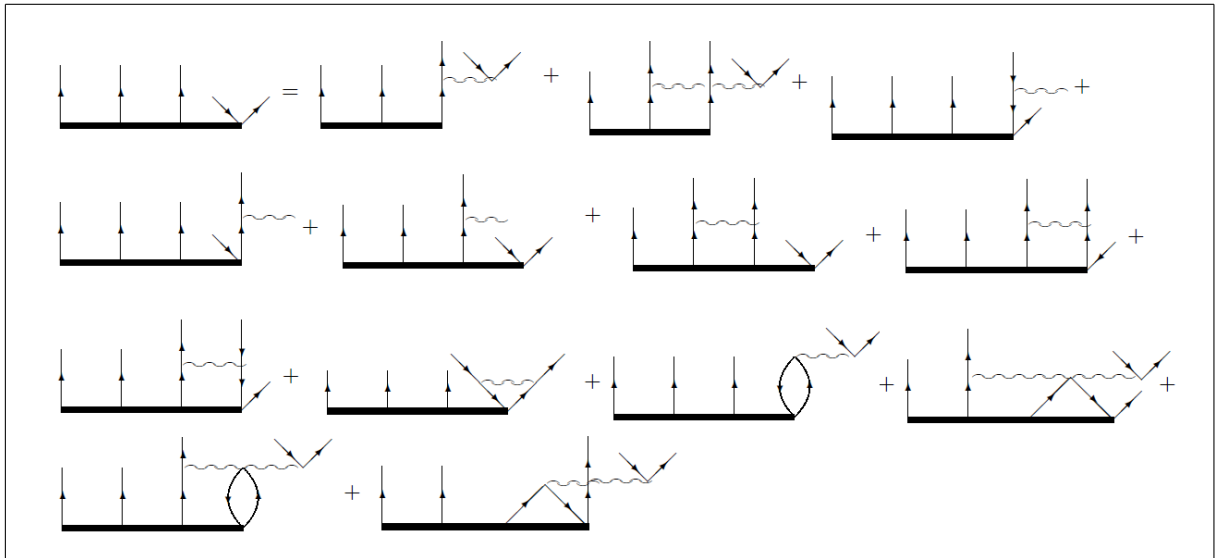


Rysunek 14. Równania wariantu TEA-EOM-CCSD w formie diagramatycznej.

Od strony formalno-teoretycznej rozważono również wariant  $\text{TEA}(R_4)\text{-EOM-CCSD}$ , powstały przez uwzględnienie kolejnego członu w rozwinięciu operatora  $R$ . Aby to uczynić, konieczne było włączenie dodatkowych diagramów do równania na  $R_3$  (Rys.15.) oraz dopisanie kolejnego równania na  $R_4$  (Rys.16.). Poniżej przedstawiono wszystkie wkłady diagramatyczne występujące w modelu  $\text{TEA}(R_4)\text{-EOM-CCSD}$ .



Rysunek 15. Równanie na  $R_3$  w wariantcie  $\text{TEA}(R_4)\text{-EOM-CCSD}$ .



Rysunek 16. Równanie na  $R_4$  w wariantcie  $\text{TEA}(R_4)\text{-EOM-CCSD}$ .

Przedstawione powyżej diagramy odpowiadają następującym równaniom w formie

algebraicznej.

### TEA-EOM-CCSD

$$(\bar{\bar{H}}R)^{abc} = P(ab/c)[r^{abe}I_e^c + r^{efc}I_{ef}^{ab}]$$

### TEA( $R_4$ )-EOM-CCSD

$$\begin{aligned} (\bar{\bar{H}}R)^{abc} &= P(ab/c)[r^{abe}I_e^c + r^{efc}I_{ef}^{ab} + \textcolor{red}{2r^{abef}_m I_{ef}^{cm}} - \textcolor{red}{r^{abef}_m I_{ef}^{mc}}] + \\ &\quad - P(a/b/c)r^{aefc}_m I_{ef}^{bm} + \textcolor{red}{2r^{abce}_m I_f^m} - P(ab/c)r^{abec}_m I_e^m \\ (\bar{\bar{H}}R)^{abcd}_i &= P(ab/c)[r^{abe}I_{ei}^{cd} + r^{efc}I_{efi}^{abd}] - r^{abcd}_m I_i^m + r^{abce}_i I_e^d + \\ &\quad + P(ab/c)[r^{abcd}_i I_e^c + r^{abef}_i I_{ef}^{cd} + r^{efcd}_i I_{ef}^{ab} - r^{abed}_m I_{ei}^{cm}] + \\ &\quad - r^{abce}_m I_{ei}^{dm} + \textcolor{red}{2r^{abce}_m I_{ei}^{md}} + P(ab/c)[\textcolor{red}{2r^{abef}_m I_{efi}^{cmd}} - \textcolor{red}{r^{abef}_m I_{efi}^{mcd}}] + \\ &\quad - P(a/b/c)r^{aefc}_m I_{efi}^{bmd} \end{aligned}$$

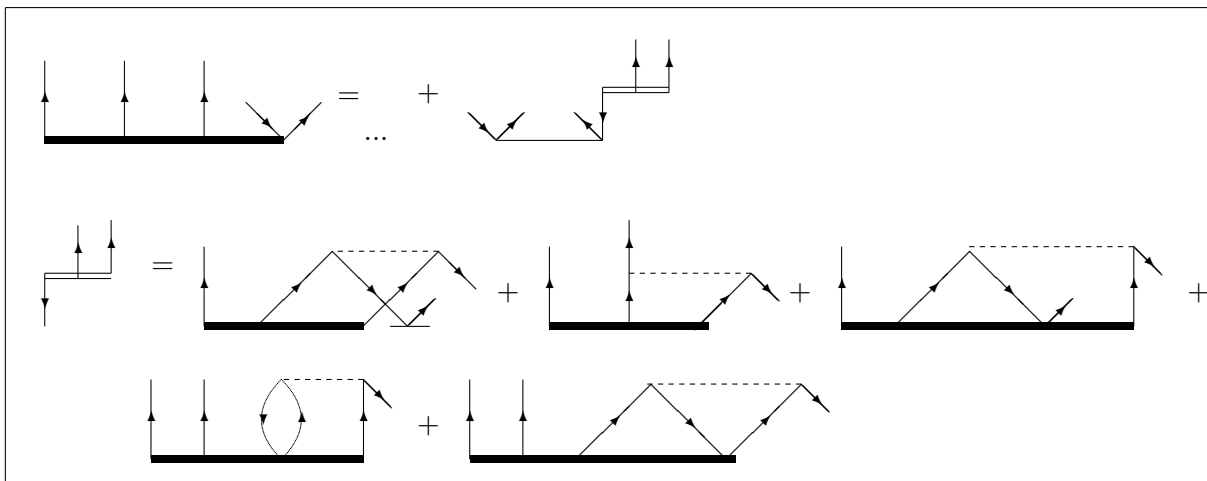
W równaniach tych symbole  $r$  oznaczają odpowiednie amplitudy, natomiast  $I$  – składniki hamiltonianu transformowanego.

Wkłady do równania, które odróżniają model TEA-EOM-CCSD od modelu TEA( $R_4$ )-EOM-CCSD, są oznaczone kolorem czerwonym i niebieskim.

Powyższe równania zawierają trójciałowe elementy hamiltonianu transformowanego, które są niezwykle kosztowne obliczeniowo. Takie sformułowanie metody TEA( $R_4$ )-EOM-CCSD wiązałoby się z rzędem procedury obliczeniowej przekraczającym skalowanie  $n^1N^6$ , o którym wspomniano w rozdziale 2.3. Aby uniknąć generowania tych elementów można zastosować procedurę faktoryzacji, która polega na przekształceniu wkładów diagramatycznych w postać o mniejszej złożoności obliczeniowej [22, 29, 33, 90].

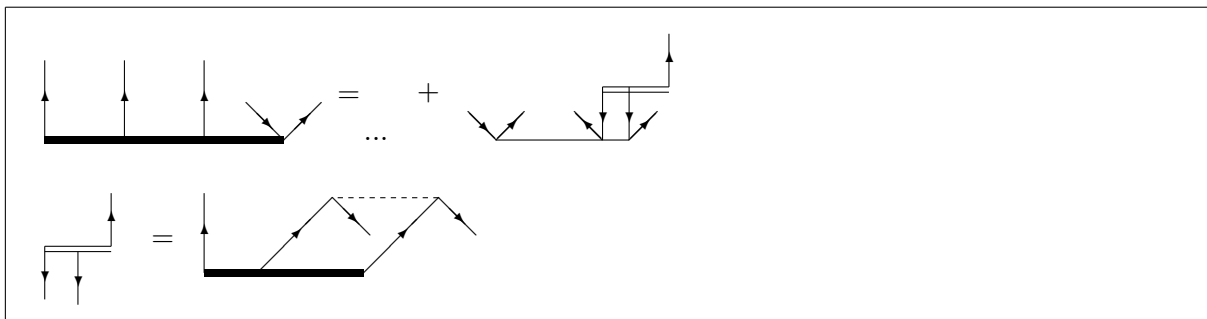
Na Rysunku 17 przedstawiono sfaktoryzowaną postać modelu TEA( $R_4$ )-EOM-CCSD. Trzema kropkami oznaczono wkłady zawierające jedno- i dwuciałowe elementy hamiltonianu transformowanego, które nie wymagają faktoryzacji.





Rysunek 17. Sfaktoryzowana postać równania na  $R_4$  w wariancie TEA( $R_4$ )-EOM-CCSD.

Rozważając model TEA( $R_4$ )-EOM-CCSDT należy dodatkowo sfaktoryzować diagram zawierający wkład trójciałowy przedstawiony na Rysunku 13. Poniżej przedstawiono sfaktoryzowaną postać równania na  $R_4$ , uzupełnionego o ten wkład (Rys. 18). Trzy kropki oznaczają zarówno diagramy z jedno- i dwuciałowymi elementami hamiltonianu transformowanego, jak i diagramy sfaktoryzowane, przedstawione na poprzednim rysunku.



Rysunek 18. Sfaktoryzowana postać równania na  $R_4$  w wariancie TEA( $R_4$ )-EOM-CCSDT.

#### 6.1.4 Schemat obliczeniowy TEA

Schemat obliczeniowy metody równań ruchu składa się z kilku etapów:

- rozwiązanie równań dla stanu podstawowego (w naszym przypadku metodą CCSD);
- konstrukcja elementów hamiltonianu transformowanego ( $\tilde{H}$ ) z użyciem uzbież-

nionych amplitud  $T_1$  i  $T_2$ ;

- zastosowanie diagonalizacji Davidsona [91] (uogólnionej dla macierzy niesymetrycznych [92]) w celu znalezienia wartości własnych  $\bar{H}$ . Najistotniejszym etapem jest tu wyznaczenie wektora  $x$ , takiego że:

$$x = \bar{H}R$$

Składowe wektora najłatwiej jest zapisać w postaci diagramatycznej, która może zostać bezpośrednio przełożona na kod programu (bez konieczności posługiwania się równaniami w formie algebraicznej).

Procedura diagonalizacji Davidsona nie jest standardową funkcją wywoływaną przez biblioteki algebry liniowej. Z tego powodu podczas implementacji nowego modelu obliczeniowego konieczne jest napisanie unikatowego modułu odpowiedzialnego za diagonalizację macierzy hamiltonianu transformowanego. Algorytm diagonalizacji Davidsona z poprawką dla macierzy niesymetrycznych składa się z następujących kroków:

1. **Inicjalizacja.** Aby wyznaczyć  $k$  najniższych wartości własnych należy skonstruować przestrzeń o wymiarze  $l \geq k$  i ortonormalną bazę  $\{b_1, b_2, \dots, b_l\}$ .
2. **Zagadnienie własne małej macierzy.** Kolejnym krokiem jest utworzenie iloczynów macierzowo-wektorowych  $\mathbf{x} = \{\mathbf{H}b_1, \mathbf{H}b_2, \dots, \mathbf{H}b_l\}$  i obliczenie elementów macierzy  $\tilde{\mathbf{H}}_{ij} = \langle b_i | x_j \rangle = b_i^T \mathbf{H} b_j$ . Przy pomocy standardowych metod diagonalizacji małych macierzy wyznacza się zbiór przybliżonych wartości własnych  $\{\rho_i\}$  i wektorów własnych  $\{\alpha_i\}$ .
3. **Wyznaczenie przybliżonego wektora własnego.** Przybliżony wektor własny macierzy  $\mathbf{H}$  jest dany wzorem  $c_i = \sum_j \alpha_{ji} b_j$ .
4. **Obliczenie różnicy.** Następnie należy skonstruować wektor:  $r_i = (\mathbf{H} - \rho_i \mathbf{I}) c_i$  i sprawdzić czy została osiągnięta zbieżność:  $\|r_i\| \leq \text{próg zbieżności}$ .
5. **Obliczenie wektora Davidsona.** Istnieją różne wariacje tego kroku algorytmu. W swojej oryginalnej pracy Davidson przyjął następującą postać wektora poprawkowego  $\delta = -(\mathbf{H}_{ii} - \rho \mathbf{I})^{-1} r$ , gdzie  $\mathbf{H}_{ii}$  to diagonalne elementy macierzy  $\mathbf{H}$ .
6. **Rozszerzenie podprzestrzeni.** Kolejny krok to ortogonalizacja wektora poprawkowego metodą Grama-Schmidta i dołączenie go do poprzedniej podprzestrzeni. Kolejną iterację rozpoczyna się od kroku drugiego, przy czym wystarczy obliczyć wyłącznie elementy macierzowe zawierające nowo dołączony

wektor.

Ważną zaletą powyższego algorytmu jest fakt, że nie wymaga on przechowywania w pamięci komputera diagonalizowanej macierzy, a jedynie wkładów wynikających z kontrakcji operatorów  $\bar{H}_N$  i  $R(k)$ .

## 6.2 Obliczenia metodą TEA dla trójrodników

Dysocjacja wiązania chemicznego jest procesem skomplikowanym z punktu widzenia opisu teoretycznego. W celu otrzymania poprawnego asymptotycznego zachowania krzywych dysocjacji konieczne jest zastosowanie podejścia niestandardowego, opartego na potrójnym powinowactwie elektronowym. W niniejszej pracy posłużono się modelem potrójnego powinowactwa elektronowego wyrażonym w formalizmie metody równań ruchu. Jak już wspomniano we wstępie teoretycznym, metoda ta sprowadza się do diagonalizacji hamiltonianu transformowanego w podprzestrzeni konfiguracji o trzech dodatkowych elektronach  $\Phi^{abc}$ .

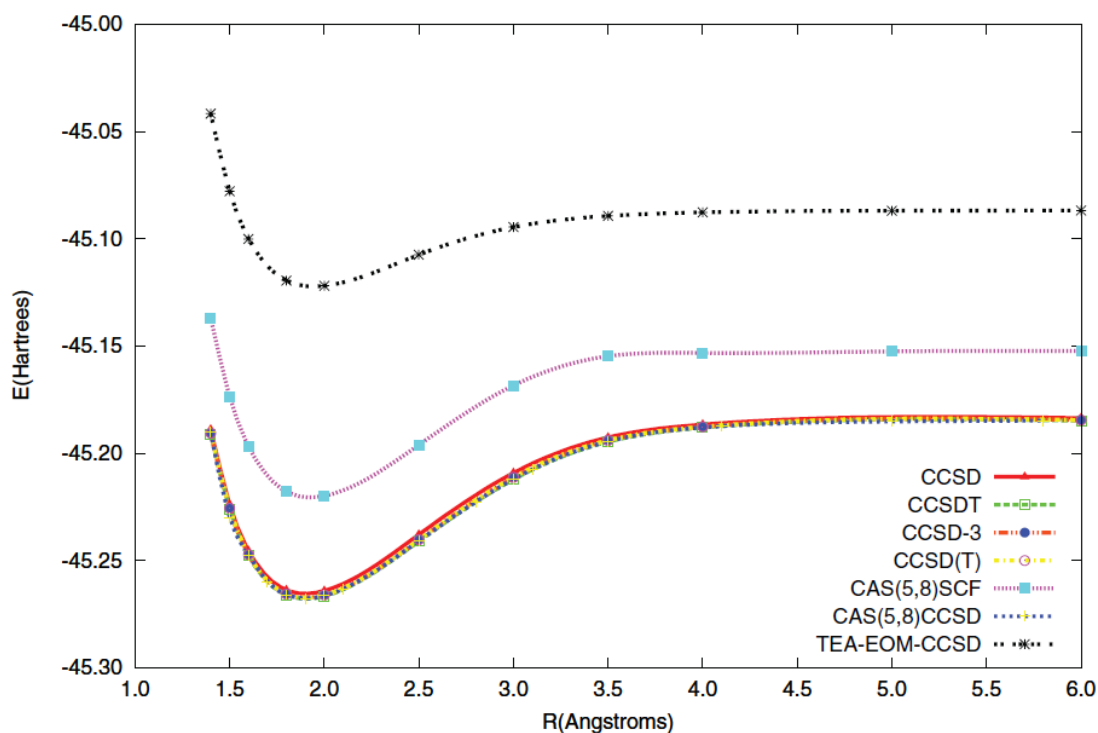
Prezentowane tutaj wyniki nie dotyczą jednak jonów trójujemnych, tylko molekuł obojętnych. Metoda potrójnego powinowactwa elektronowego stosowana jest tu wobec kationu  $AB^{3+}$ , dając wyniki dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych cząsteczki  $AB$ , w sposób opisany szczegółowo w rozdziale 2.3.1. Takie podejście jest szczególnie użyteczne w przypadku układów, dla których trój dodatni kation jest znacznie lepszym stanem referencyjnym niż obojętna molekula. Przykładem są atomy i cząsteczki zawierające trzy niesparowane elektrony, w przypadku których  $AB^{3+}$  jest układem zamkniętopowłokowym. W tej sytuacji do wyznaczenia stanu referencyjnego stosuje się metodę RHF. Jeśli do tego układ  $AB^{3+}$  dysocjuje na zamkniętopowłokowe fragmenty, to możliwe staje się wyznaczenie krzywych energii potencjalnej.

Powyższe warunki są spełnione między innymi dla trójrodników LiC i NaC. W stanie podstawowym są one kwartetami i dysocjują na atomy węgla (tryplet) i metalu alkalicznego (dublet). Należy podkreślić, że dla tych układów niezwykle trudne jest eksperymentalne wyznaczenie ich właściwości ze względu na ich nietrwałość i reaktywność. Niemniej jednak konieczne jest ich badanie ze względu na potencjalne zastosowania wspomniane w rozdziale 5.

### 6.2.1 Obliczenia dla LiC

Pierwsza część prezentowanych wyników została uzyskana za pomocą najprostszego wariantu modelu potrójnego powinowactwa elektronowego, TEA-EOM-CCSD. Dla porównania wykonano również obliczenia standardowymi, jednoreferencyjnymi metodami, takimi jak CCSD, CCSDT, CCSDT-3 oraz CCSD(T).

Na rysunku 19 zamieszczono zestawienie krzywych energii potencjalnej obliczonych powyższymi metodami oraz metodami kompletnej przestrzeni aktywnej (CAS – *Complete Active Space*) dla molekuly LiC. Metoda CAS(5,8)CCSD została tu użyta w charakterze danych referencyjnych, ponieważ nie opublikowano prac doświadczalnych, opisujących dysocjację tego układu.

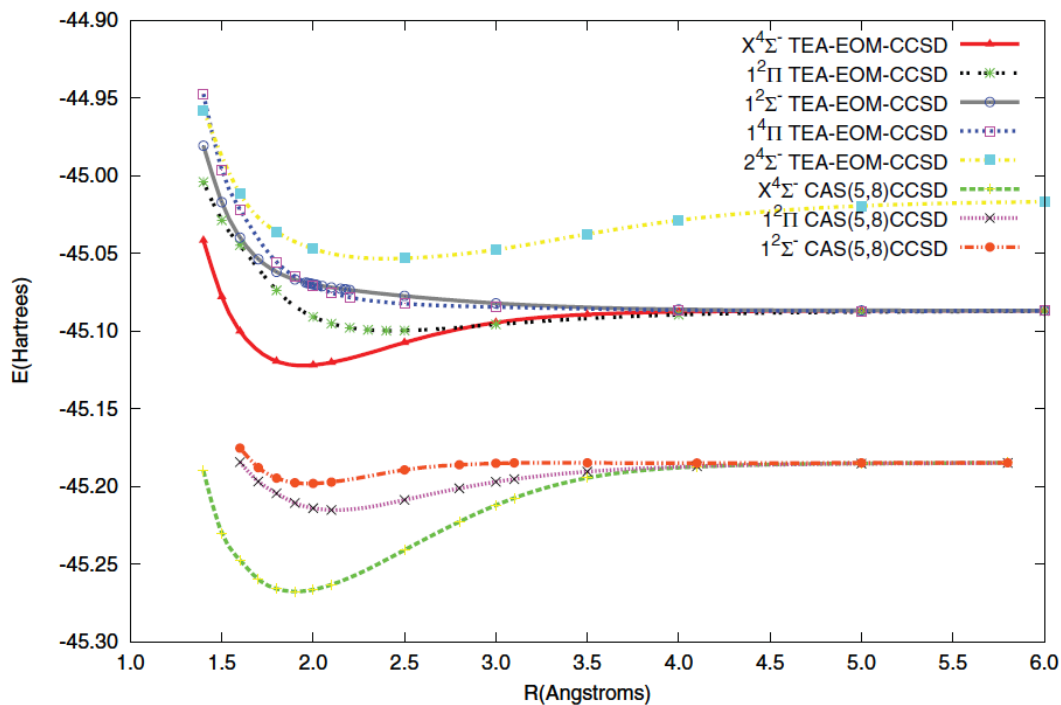


Rysunek 19. Krzywe energii potencjalnej stanu podstawowego ( $X^4\Sigma^-$ ) cząsteczki LiC wyznaczone metodami TEA-EOM-CCSD, jednoreferencyjnymi CC, CAS-SCF i CAS-CCSD w bazie funkcyjnej 6-31G\*.

Analiza powyższego wykresu wykazuje, że krzywe odpowiadające metodom jednoreferencyjnym są bardzo zbliżone do siebie, a zatem dla omawianego układu rola wzbudzeń potrójnych nie jest decydująca. Krzywa TEA-EOM-CCSD jest przesunięta w górę, co może zostać przypisane ograniczeniom wynikającym z przyjęcia najprostszego modelu, uwzględniającego wyłącznie operator  $R_3$ . Z podobnym efek-

tem można się spotkać w przypadku metody DEA-EOM-CCSD, co zostało opisane w pracy [40]. Możemy się spodziewać, że podobnie jak w przypadku DEA, włączenie wyższych składników operatora  $R$  spowoduje przesunięcie krzywej dysocjacji w odpowiednim kierunku.

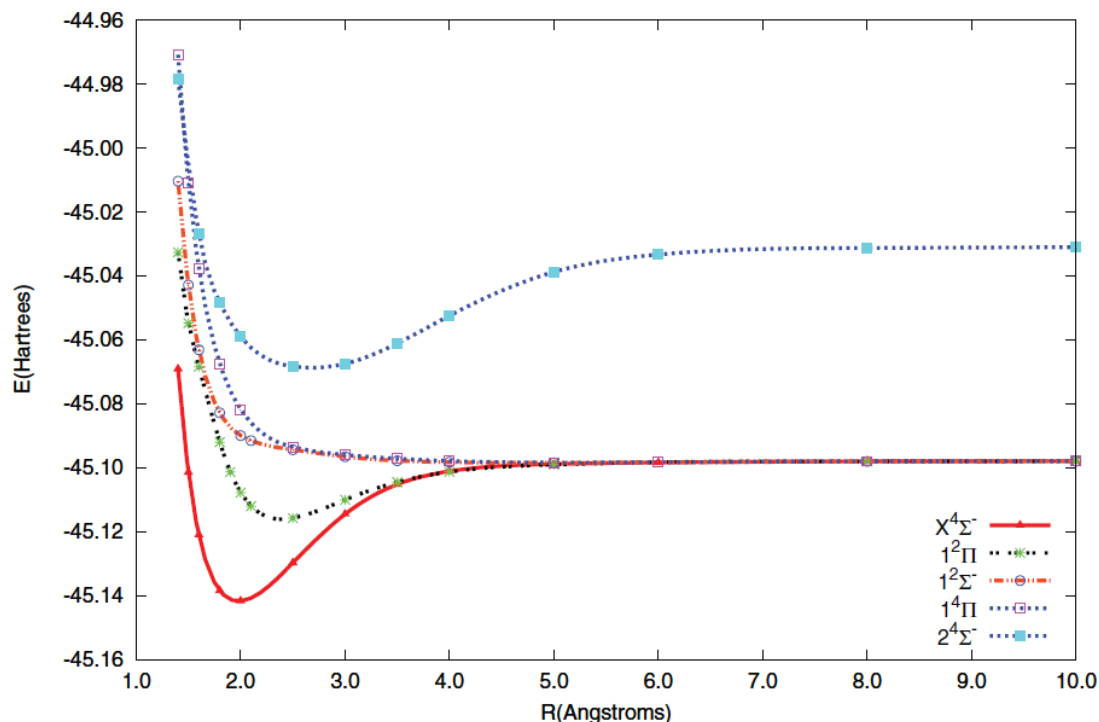
Ważną cechą opisywanego tutaj formalizmu TEA-EOM-CCSD jest fakt, że możemy jednocześnie uzyskać wyniki dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych. Przez usunięcie trzech elektronów walencyjnych z molekuly LiC otrzymujemy zamkniętopowłokowy jon  $LiC^{3+}$ . Potrójne powinowactwo elektronowe przywraca owe elektrony, ale niekoniecznie na te same poziomy, które są zajęte w stanie podstawowym. W ten sposób otrzymujemy szereg krzywych dla stanów wzbudzonych, zarówno dubletowych jak i kwartetowych. Rysunek 20 przedstawia najniżej leżące stany elektronowe LiC wyznaczone metodami TEA-EOM-CCSD oraz CAS(5,8)CCSD.



Rysunek 20. Krzywe energii potencjalnej molekuly LiC wyznaczone metodami TEA-EOM-CCSD oraz CAS(5,8)CCSD w bazie funkcyjnej 6-31G\*. Stan podstawowy ( $X^4\Sigma^-$ ) oraz stany wzbudzone ( $1^2\Pi$ ,  $1^2\Sigma^-$ ,  $1^4\Pi$ ,  $2^4\Sigma^-$ ).

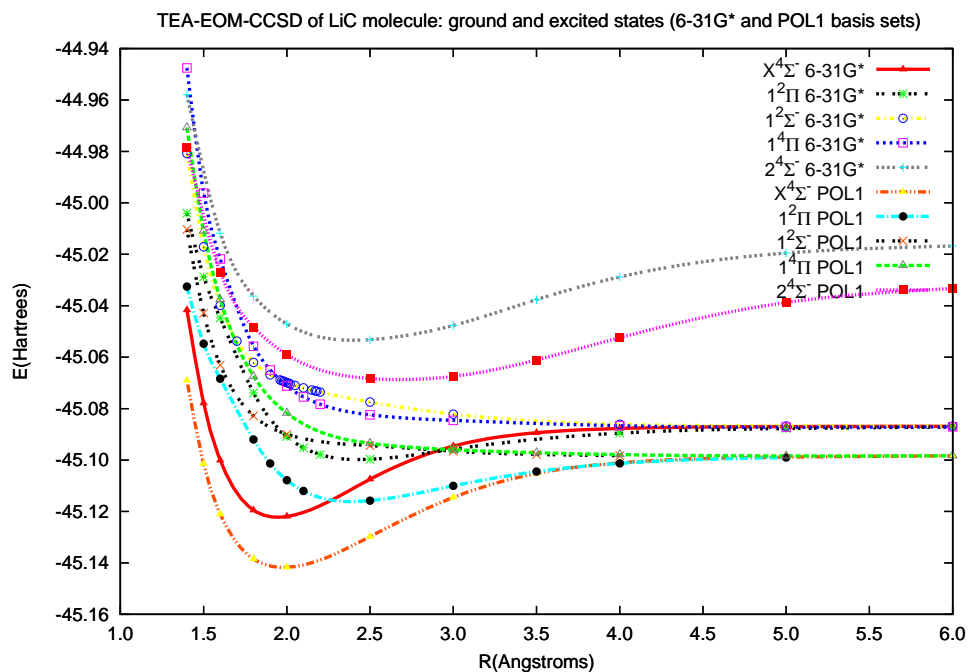
Trzy z prezentowanych wyżej stanów wzbudzonych ( $1^2\Pi$ ,  $1^2\Sigma^-$ ,  $1^4\Pi$ ) zbiegają się do tej samej asymptoty, co stan podstawowy. Odpowiada ona termom  $^2S$  atomu litu i  $^3P$  atomu węgla. Znowu można zaobserwować przesunięcie krzywej TEA w górę w stosunku do traktowanej jako referencyjna krzywej CAS-CCSD.

Obliczenia dla stanów wzbudzonych powtórzone w bazie POL1. Ich wyniki przedstawia rysunek 21.



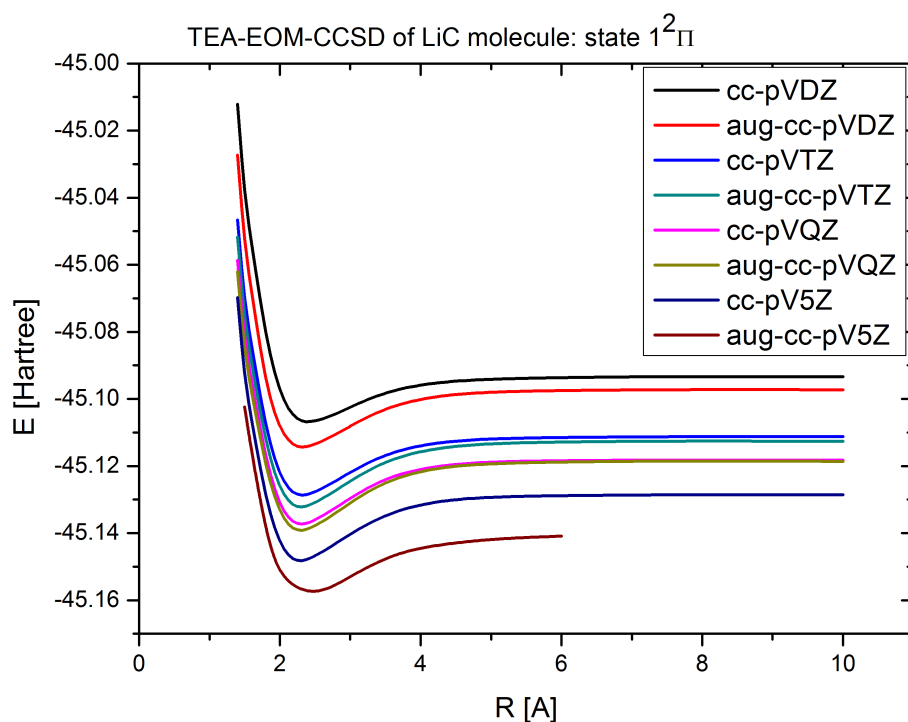
Rysunek 21. Krzywe energii potencjalnej stanu podstawowego i stanów wzbudzonych molekuly LiC wyznaczone metodą TEA-EOM-CCSD w bazie funkcyjnej POL1.

Powyższy wykres jest jakościowo zgodny z przedstawionym na rysunku 20. Zarówno stan podstawowy, jak i stany  $1^2\Sigma^-$  oraz  $1^4\Pi$  wykazują głębokie minima i są stanami wiążącymi. Wyniki uzyskane w obu bazach funkcyjnych potwierdzają, że stany  $1^2\Pi$  i  $2^4\Sigma^-$  są niestabilne. Optymalna długość wiązania w cząsteczce LiC wynosi około 1,9 Å. W celu zobrazowania wpływu bazy funkcyjnej na analizowane krzywe, zostały one przedstawione na jednym zbiorczym wykresie (Rys. 22).



Rysunek 22. Krzywe energii potencjalnej stanu podstawowego i stanów wzbudzonych molekuly LiC wyznaczone metodą TEA-EOM-CCSD w bazach funkcyjnych 6-31G\* oraz POL1.

Stan  $1^2\Pi$  posłużył do pogłębionej analizy wpływu rozmiaru bazy funkcyjnej na uzyskiwane wyniki. Dokonano szeregu obliczeń w bazach funkcyjnych Dunninga, zarówno prostych jak i poszerzonych o funkcje dyfuzyjne. Wyniki przedstawiono na rysunku 23.



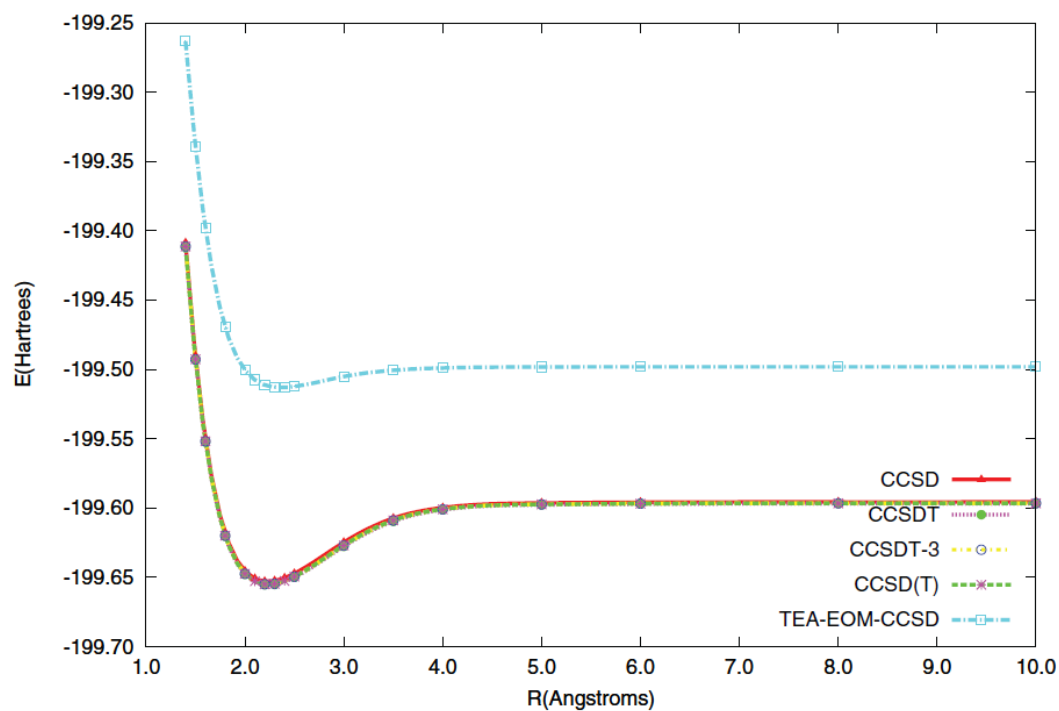
Rysunek 23. Krzywe energii potencjalnej stanu  $1^2\Pi$  molekuly LiC wyznaczone metodą TEA-EOM-CCSD w bazach funkcyjnych Dunninga.

Na zamieszczonym wykresie możemy zaobserwować zgodne z przewidywaniami obniżenie energii układu wraz z powiększaniem bazy funkcyjnej. Różnica ta sięga 0,05 Ha pomiędzy wynikami obliczonymi w najmniejszej (cc-pVDZ) i największej (aug-cc-pV5Z) rozważanej bazie funkcyjnej. Porównując powyższe krzywe z wykresem 19 można stwierdzić, że obserwowany tu efekt jest zbyt mały, aby zrównoważyć przesunięcie krzywych w kierunku wyższych energii, spowodowane przyjęciem najprostszego modelu TEA.

### 6.2.2 Obliczenia dla NaC

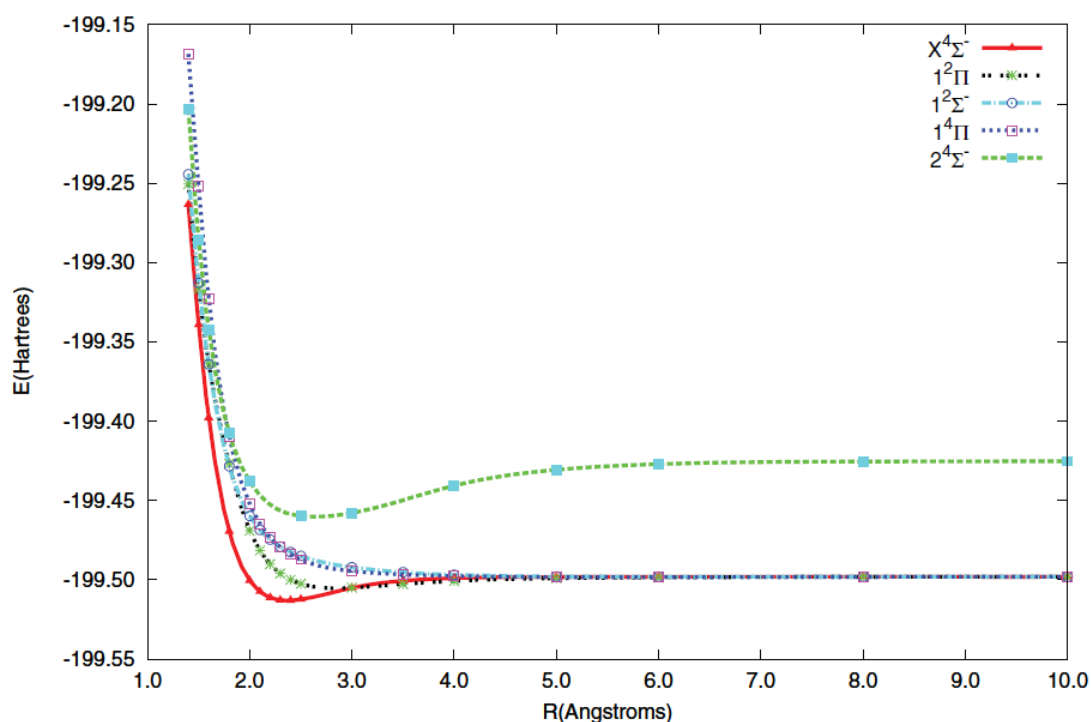
Analogiczne rozważania przeprowadzono dla rodnika NaC. Krzywe dysocjacji stanu podstawowego wyznaczone metodą TEA-EOM-CCSD oraz standardowymi metodami jednoreferencyjnymi przedstawiono na rysunku 24.





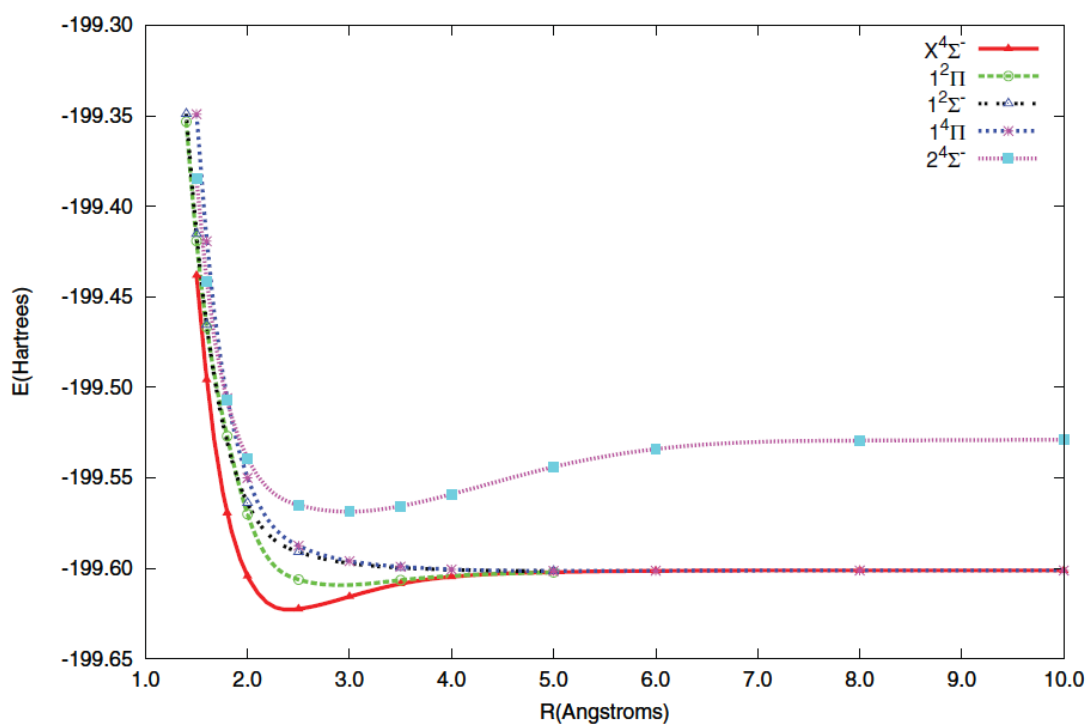
Rysunek 24. Krzywe energii potencjalnej stanu podstawowego molekuly NaC wyznaczone metodą TEA-EOM-CCSD oraz standardowymi metodami CC w bazie funkcyjnej 6-31G\*.

Przyglądając się krzywom energii potencjalnej stanów wzbudzonych (Rys. 25) można zauważyć, że minima dla stanów wiążących dla cząsteczki NaC są płytsze niż w przypadku LiC.

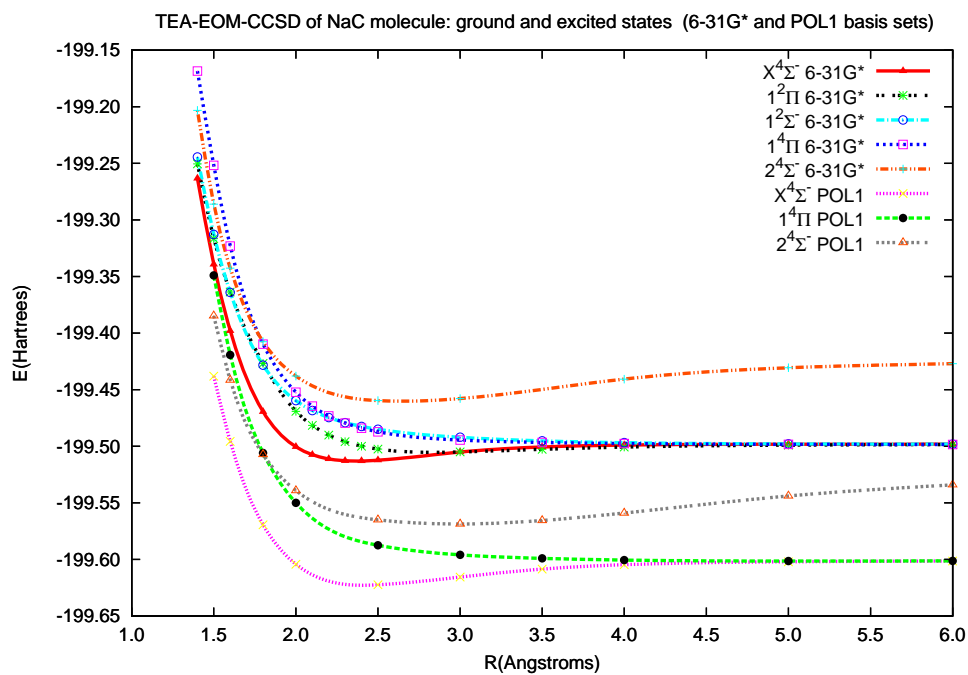


Rysunek 25. Krzywe energii potencjalnej stanu podstawowego i stanów wzbudzonych molekuly NaC wyznaczone metodą TEA-EOM-CCSD w bazie funkcyjnej 6-31G\*.

W celach porównawczych obliczenia dla stanów wzbudzonych powtórzono w większej bazie funkcyjnej (POL1), co zostało przedstawione na rysunku 26. Wyniki pozostają w dobrej zgodności z otrzymanymi w bazie 6-31G\*, co świadczy o niewielkim wpływie rozmiaru bazy funkcyjnej na krzywe dysocjacji zarówno NaC, jak również LiC. Wpływ ten ma charakter wyłącznie ilościowy, obserwujemy jedynie przesunięcie, a nie zmianę kształtu krzywych. Przedstawiając krzywe energii potencjalnej wyznaczone w obu analizowanych bazach na jednym wykresie (Rys. 27) możemy oszacować wielkość tej różnicy na około 0,1 Ha.

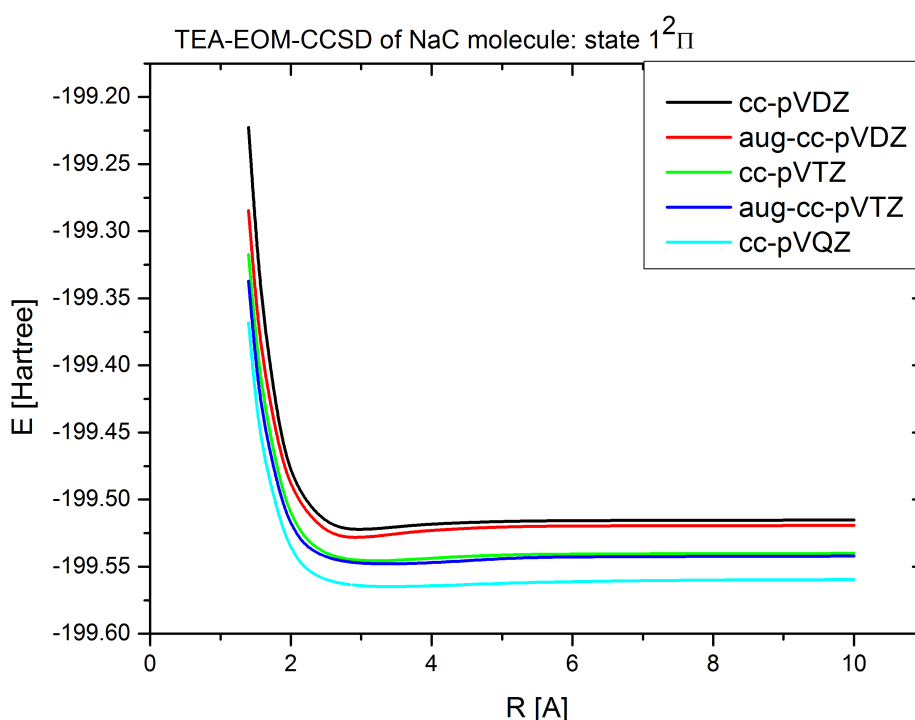


Rysunek 26. Krzywe energii potencjalnej stanu podstawowego i stanów wzbudzonych molekuly NaC wyznaczone metodą TEA-EOM-CCSD w bazie funkcyjnej POL1.



Rysunek 27. Krzywe energii potencjalnej stanu podstawowego i stanów wzbudzonych molekuly NaC wyznaczone metodą TEA-EOM-CCSD w bazach funkcyjnych 6-31G\* i POL1.

Podobnie jak w przypadku LiC, stan  $1^2\Pi$  posłużył do pogłębionej analizy wpływu rozmiaru bazy funkcyjnej na uzyskiwane wyniki (Rys. 28), jednak w przypadku układu NaC obliczenia w największych bazach okazały się zbyt kosztowne obliczeniowo. Mimo to można zaobserwować taki sam efekt wynikający ze zwiększania bazy funkcyjnej, jak dla LiC.

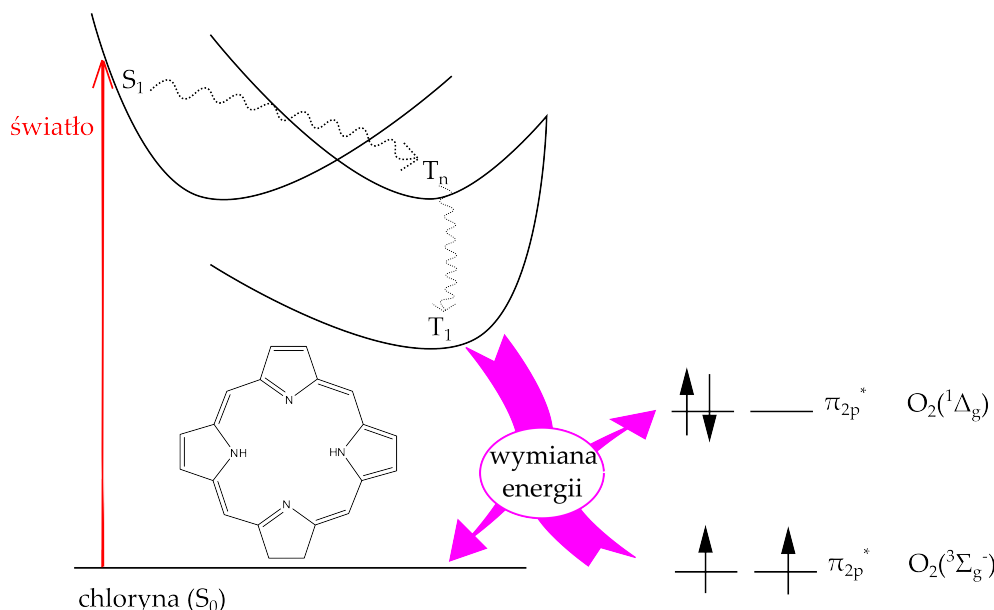


Rysunek 28. Krzywe energii potencjalnej stanu  $1^2\Pi$  molekuly NaC wyznaczone metodą TEA-EOM-CCSD w bazach funkcyjnych Dunninga.

### 6.3 Zastosowanie metod DEA i DIP do wyznaczania struktury elektronowej cząsteczki tlenu

Tlen jest jednym z najważniejszych pierwiastków w przyrodzie. Z tego powodu jest przedmiotem licznych badań doświadczalnych i teoretycznych. Powszechnie wiadomo, że stan podstawowy cząsteczki tlenu jest stanem trypletowym, podczas gdy jego najniższe stany wzbudzone są singletami. Tlen singletowy, mimo swojej nietrwało-

ści, odgrywa znaczącą rolę w licznych procesach biologicznych. Do takich procesów zalicza się generowanie reaktywnych form tlenu w fotodynamicznej terapii antynowotworowej (Rys.29.)



Rysunek 29. Mechanizm generowania tlenu singletowego w chlorynowej terapii fotodynamicznej (PDT – *Photodynamic Therapy*) [93].

W ramach swojej pracy dotyczącej zastosowania metody sprzężonych klastrow do opisu układów otwartopowłokowych wykonałam serię obliczeń dla molekularnego tlenu. Ich celem było potwierdzenie, że podejście oparte na wielokrotnych potencjałach jonizacji i powinowactwach elektronowych może zostać wykorzystane do wyznaczenia takich własności jak wertykalne energie wzbudzenia i energie dysocjacji stanu podstawowego i dwóch najniższych stanów singletowych cząsteczki  $O_2$ . Aby to osiągnąć wyznaczono krzywe energii potencjalnej dla badanych stanów elektronowych.

Cząsteczka tlenu w stanie podstawowym jest układem o dwóch niesparowanych elektronach. Daje nam to możliwość dwojakiego podejścia do problemu. W pierwszym przypadku przekształcamy układ przez dodanie dwóch elektronów w zamkniętopowłokowy, czyli w jon  $O_2^{2-}$ . Po wyznaczeniu stanu referencyjnego należy taki jon przekształcić spowrotem w molekułę obojętną, co jest możliwe na drodze obliczeń podwójnego potencjału jonizacji. W przestrzeni Focka podwójnemu potencjałowi jonizacji odpowiada sektor (0,2).

Możliwe jest również odmienne postępowanie. Cząsteczka  $O_2$  może zostać pozbawiona dwóch niesparowanych elektronów i przekształcona w zamkniętopowłokowy jon  $O_2^{2+}$ . Przekształcenie go w układ elektrycznie obojętny jest możliwe przy użyciu

strategii opartej na podwójnym powinowactwie elektronowym. W przyjętej przez nas metodzie FS-MRCC taki efekt dają obliczenia w sektorze (2,0).

Oba stany referencyjne różnią się od siebie formalnym rzędem wiązania. Dla jonu  $O_2^{2-}$  jest to wiązanie pojedyncze, natomiast jon  $O_2^{2+}$  posiada wiązanie potrójne i jest izoelektronowy z molekułą  $N_2$ . W związku z tym, możemy przewidywać, że dokładniejsze wyniki zostaną uzyskane dzięki podejściu opartemu na podwójnym potencjale jonizacji.

Wszystkie przytoczone poniżej wyniki zostały obliczone przy użyciu rozwijanej w Zakładzie Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Śląskiego wersji programu ACES2 [94].

### 6.3.1 DIP – sektor (0,2)

W obliczeniach dla sektora (0,2) przestrzeni Focka wymiar przestrzeni aktywnej był równy 5. Dla porównania użyte zostały standardowe bazy Dunninga (cc-pVXZ) oraz bazy z poprawką dla funkcji rdzenia (cc-pCVXZ). W Tabeli 4 przedstawiono wertykalne energie wzbudzenia dla dwóch najniżej leżących stanów singletowych:  $a^1\Delta_g$  oraz  $b^1\Sigma_g^+$ . Można zauważyć, że uwzględnienie w bazie funkcji rdzenia daje w efekcie niewielkie zmiany, rzędu tysięcznych części elektronowolta. Zgodność uzyskanych wyników z eksperymentem jest zadowalająca, odchylenia wahają się w granicach setnych części elektronowolta.

Tabela 4: Wertykalne energie wzbudzeń<sup>a</sup> [eV] i geometrie równowagowe cząsteczki  $O_2$  przy użyciu metody IH-FS-CCSD w sektorze (0,2).

baza funkcyjna	przestrzeń aktywna	$R_{opt}$	$a^1\Delta_g$	$b^1\Sigma_g^+$
cc-pVTZ	5	1,206	1,025	1,773
cc-pCVTZ	5	1,208	1,022	1,729
cc-pVQZ	5	1,204	1,013	1,721
cc-pCVQZ	5	1,204	1,011	1,718
cc-pV5Z	5	1,206	1,013	1,719
cc-pCV5Z	5	1,206	1,011	1,717
Eksp. <sup>b</sup>		1,207	0,982	1,636

<sup>a</sup>Przyjęto geometrię równowagową stanu podstawowego.

<sup>b</sup> [95]

### 6.3.2 DEA – sektor (2,0)

Wyniki obliczeń w formalizmie podwójnego powinowactwa elektronowego zostały porównane wyłącznie dla standardowych baz funkcyjnych Dunninga. W przypadku metody DEA orbitale zajęte nie odgrywają tak znaczącej roli i można ograniczyć efekty związane z funkcjami rdzenia. Dlatego w obliczeniach dla sektora (2,0) poprawki ze względu na funkcje rdzenia mogą zostać zaniedbane.

Tym razem przestrzeń aktywna jest skonstruowana z orbitali wirtualnych. W celu oszacowania wpływu rozmiaru przestrzeni aktywnej na wyniki dokonano obliczeń dla przestrzeni o wymiarach 10, 17, 21 i 23. Wyniki zostały zaprezentowane w Tabeli 5. Możemy zaobserwować, że zmiany związane ze zwiększeniem przestrzeni aktywnej są bardziej znaczące dla mniejszych baz funkcyjnych. Zgodnie z przewidywaniami obserwujemy również większe odstępstwa od wyników doświadczalnych niż w wynikach opartych na DIP.

Tabela 5: Wertykalne energie wzbudzeń<sup>a</sup> [eV] i geometrie równowagowe cząsteczki  $O_2$  przy użyciu metody IH-FS-CCSD w sektorze (2,0).

Baza funkcyjna	przestrzeń aktywna	$R_{opt}$	$a^1\Delta_g$	$b^1\Sigma_g^+$
cc-pVTZ	10	1,174	0,796	1,545
	17	1,171	0,859	1,623
cc-pVQZ	10	1,176	0,821	1,549
	21	1,174	0,839	1,540
cc-pV5Z	10	1,170	0,815	1,573
	23	1,170	0,814	1,562
Eksp. <sup>b</sup>		1,207	0,982	1,636

<sup>a</sup>Przyjęto geometrię równowagową stanu podstawowego.

<sup>b</sup> [95]

### 6.3.3 Porównanie z literaturą

W Tabeli 6 wyniki uzyskane w sektorze (0,2) porównano z innymi metodami, uznawanymi za najnowocześniejsze podejścia w nurcie metod posthartree-fockowskich.

Tabela 6: Porównanie wartości wertykalnej energii wzbudzenia molekularnego tlenu z danymi literaturowymi.

Metoda	Baza funkcyjna	$X^3\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Delta_g$ [eV]	$ EE - EE_{exp} $ [eV]
4R-BWCCSD <sup>a</sup>	cc-pVTZ	1,058	0,076
4R-BWCCSDT <sup>b</sup>	aug-cc-pVTZ	1,079	0,097
8R-BWCCSD <sup>a</sup>	cc-pVTZ	1,026	0,044
8R-BWCCSDT <sup>b</sup>	aug-cc-pVTZ	1,054	0,072
IH-FS-CCSD(0,2)	cc-pVTZ	1,025	0,043
IH-FS-CCSD(0,2)	cc-pCVTZ	1,022	0,040
IH-FS-CCSD(0,2)	cc-pVQZ	1,013	0,031
IH-FS-CCSD(0,2)	cc-pCVQZ	1,011	0,029
IH-FS-CCSD(0,2)	cc-pV5Z	1,013	0,031
IH-FS-CCSD(0,2)	cc-pCV5Z	1,011	0,029
Exp.		0,982	

<sup>a</sup> [76]

<sup>b</sup> [79]

Skrót 4R-BWCCSD oznacza wieloreferencyjną metodę sprzężonych klasterów w formalizmie Brillouina-Wignera, opartą na czterech nieograniczonych spinowo konfiguracjach referencyjnych. Analogicznie metoda 8R-BWCCSD opiera się na ośmiu konfiguracjach referencyjnych.

Przytaczane w literaturze obliczenia BWCCSD zostały wkonane w oparciu o metodę ROHF aby uzyskać zestaw obrbitali kanonicznych [76]. Mimo iż metoda wieloreferencyjna została zaimplementowana jako uzupełnienie pakietu ACES2, orbitale wyznaczono programem GAMESS-UK, dlatego że metoda ROHF w pakiecie ACES2 generuje różne orbitale dla różnych spinów. To prowadzi do zlikwidowania degeneracji stanu delta, do kontaminacji spinowej oraz zespolonych wartości własnych hamiltonianu efektywnego. Użycie orbitali kanonicznych o identycznych częściach przestrzennych rozwiązuje te problemy.

Wyznaczniki referencyjne w obliczeniach 4R-BWCCSD odpowiadają obsadzeniu  $\pi_g^2$ , natomiast dodatkowe wyznaczniki w metodzie 8R-BWCCSD odpowiadają obsadzeniu  $\pi_u^2\pi_g^4$ . Osiem konfiguracji referencyjnych stanowi kompletną przestrzeń aktywną.

Można zauważyć, że dla metody IH-FS-CCSD w bazach cc-pCVQZ i cc-pCV5Z różnica w stosunku do danych eksperymentalnych jest najniższa ze wszystkich rozpatry-

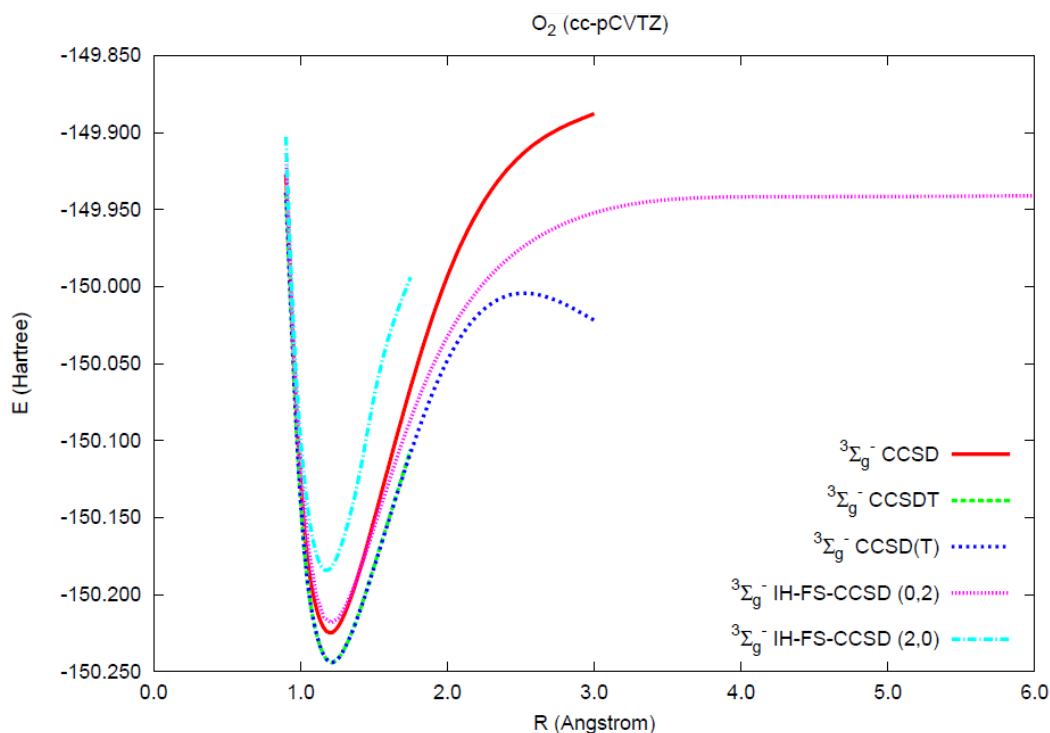


wanych metod. Świadczy to o prawidłowym zachowaniu metody wieloreferencyjnej w przestrzeni Focka nie tylko przy rozpatrywaniu zjawiska dysocjacji, ale również w opisie zjawisk zachodzących w geometrii równowagowej.

Niewątpliwą zaletą metody IH-FS-CCSD w sektorze (0,2) jest wykorzystywanie dwu-ujemnego jonu  $O_2^{2-}$  jako stanu referencyjnego. W przeciwieństwie do metod BW-CCSD, nie wykorzystuje się tu orbitali z metody ROHF, co zapobiega wyżej wymienionym problemom. Próba zastosowania metody dedykowanej dla energii wzbudzenia, czyli sektora (1,1), również prowadzi do nieprawidłowego odtworzenia symetrii stanów. Powyższe rozważania prowadzą do wniosku, że przyjęcie za stan referencyjny jonu  $O_2^{2-}$  (izoelektronowego z cząsteczką azotu) znacznie upraszcza obliczenia dla molekularnego tlenu. Korzyści płynące z tego podejścia widoczne są zarówno w obliczeniach własności równowagowych, jak i dla dużych odległości międzyatomowych.

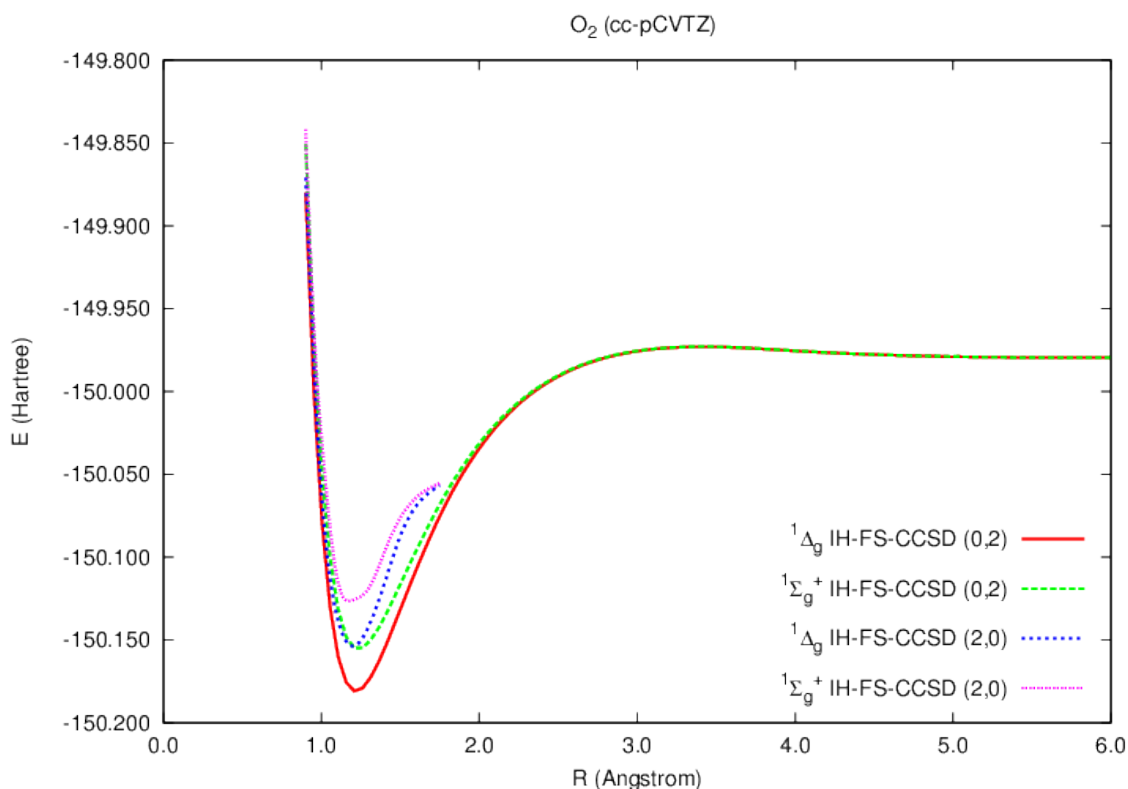
### 6.3.4 Krzywe energii potencjalnej

Obliczenie energii stanu podstawowego molekuly  $O_2$  metodami standardowymi (jednoreferencyjnymi) wymaga wyznaczenia stanu referencyjnego przy pomocy metody UHF bądź ROHF. W celu porównania tego podejścia z podejściem wieloreferencyjnym wykonano obliczenia metodami CCSD, CCSD(T) oraz CCSDT opartymi na UHF. Na Rysunku 30 przedstawiono krzywe energii potencjalnej stanu podstawowego ( $3\Sigma_g^-$ ) wyznaczone standardowymi metodami jednoreferencyjnymi oraz metodą wieloreferencyjną w przestrzeni Focka. Analizując przytoczone krzywe można zauważyć, że metody jednoreferencyjne dosyć dobrze oddają zachowanie układu w rejonie równowagowym, natomiast dla większych długości wiązania uzbieżnienie ich rozwiązań staje się niemożliwe. Dużo lepsze wyniki daje metoda FS-MRCC w sektorze (0,2). W jej przypadku otrzymujemy krzywą o poprawnej asymptocie, sięgającą odległości międzyatomowej równej  $6\text{\AA}$ . Można stąd wysnuć wniosek, że jon  $O_2^{2-}$  o rzędzie wiązania równym 1 jest znacznie lepszym stanem referencyjnym niż jon  $O_2^{2+}$ .



Rysunek 30. Stan podstawowy cząsteczkowego tlenu wyznaczony jednoreferencyjnymi metodami CC oraz metodami IH-FS-CCSD (0,2) i IH-FS-CCSD (2,0). Obliczenia wykonano w bazie cc-pCVTZ.

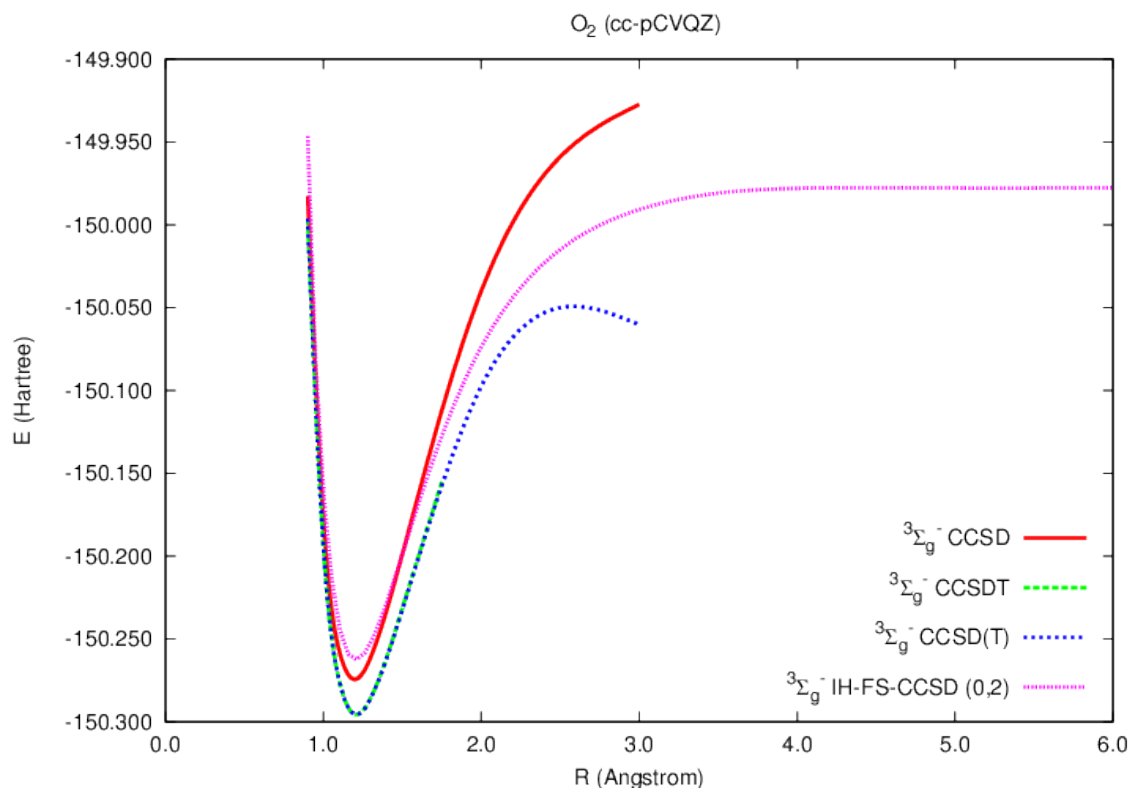
Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów w przestrzeni Focka może również posłużyć do wyznaczenia energii stanów wzbudzonych molekuly  $O_2$ . Krzywe energii potencjalnej dwóch najniższych stanów singletowych zamieszczono na Rysunku 31. Sytuacja wygląda tu podobnie jak dla stanu podstawowego. Metoda oparta na DEA, przyjmująca  $O_2^{2+}$  za stan referencyjny sprawdza się dużo gorzej i opisuje stany wzbudzone jedynie w pobliżu minimum na krzywych energii potencjalnej. Strategia oparta na DIP pozwala na przedłużenie krzywych aż do rejonu dysocjacji, dzięki czemu można stwierdzić, że stany  $a^1\Delta_g$  i  $b^1\Sigma_g^+$  dysocjują do tej samej granicy, co stan podstawowy ( $^3P - ^3P$ ). Pozostałe analizowane tutaj modele metody sprzężonych klasterów nie pozwalają na badanie dysocjacji molekuly tlenu z zadowalającą dokładnością zarówno w stanie podstawowym, jaki i w stanach wzbudzonych.



Rysunek 31. Stany wzbudzone cząsteczkowego tlenu wyznaczone wieloreferencyjną metodą CC w przestrzeni Focka w sektorach (0,2) i (2,0). Obliczenia wykonano w bazie cc-pCVTZ.

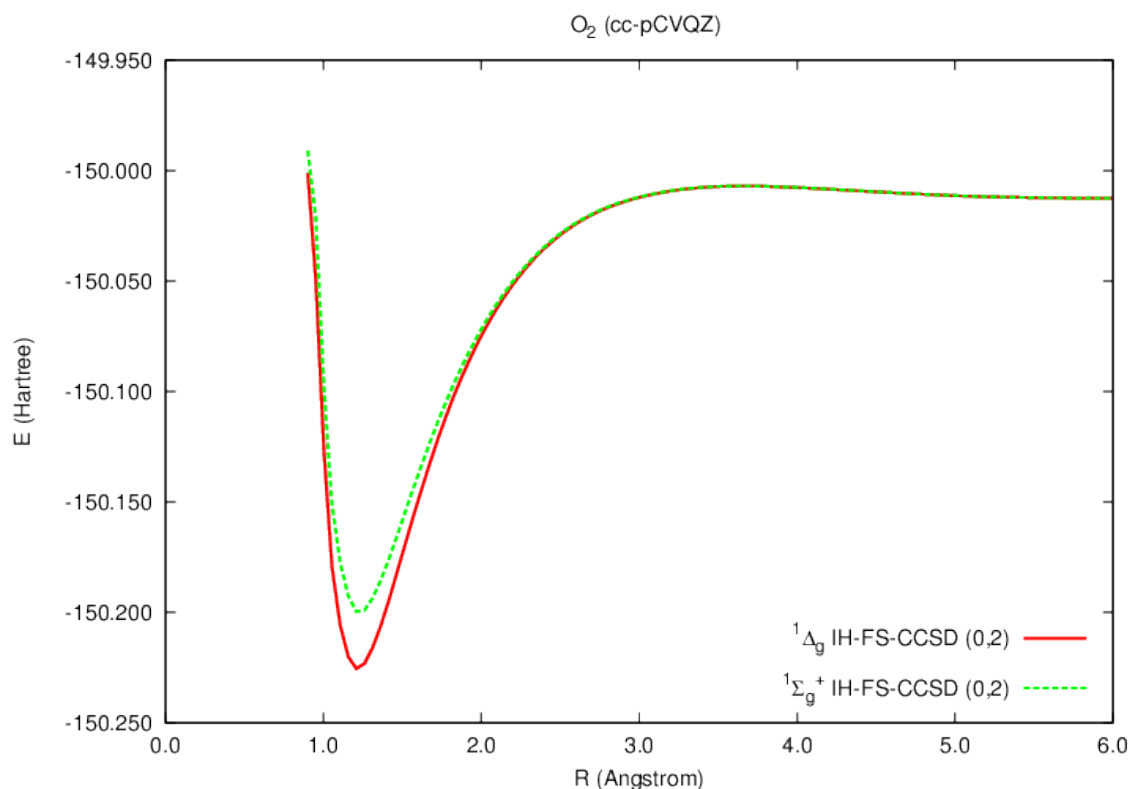
Aby prześledzić wpływ bazy funkcyjnej na wyniki uzyskane metodami jedno- i wieloreferencyjnymi dokonano również obliczeń w bazie cc-pCVQZ (Rys. 32). Tak jak poprzednio metody jednoreferencyjne ograniczone są do obszaru równowagowego ze względu na problemy ze zbieżnością metod opartych na UHF dla dużych odległości

międzyatomowych. Można zauważyć duże odstępstwo krzywej energii potencjalnej wyznaczonej metodą CCSD w porównaniu z pozostałymi metodami opartymi na UHF. Metoda wieloreferencyjna w przestrzeni Focka jako jedyna poprawnie odwzorowuje asymptotyczne zachowanie krzywej.



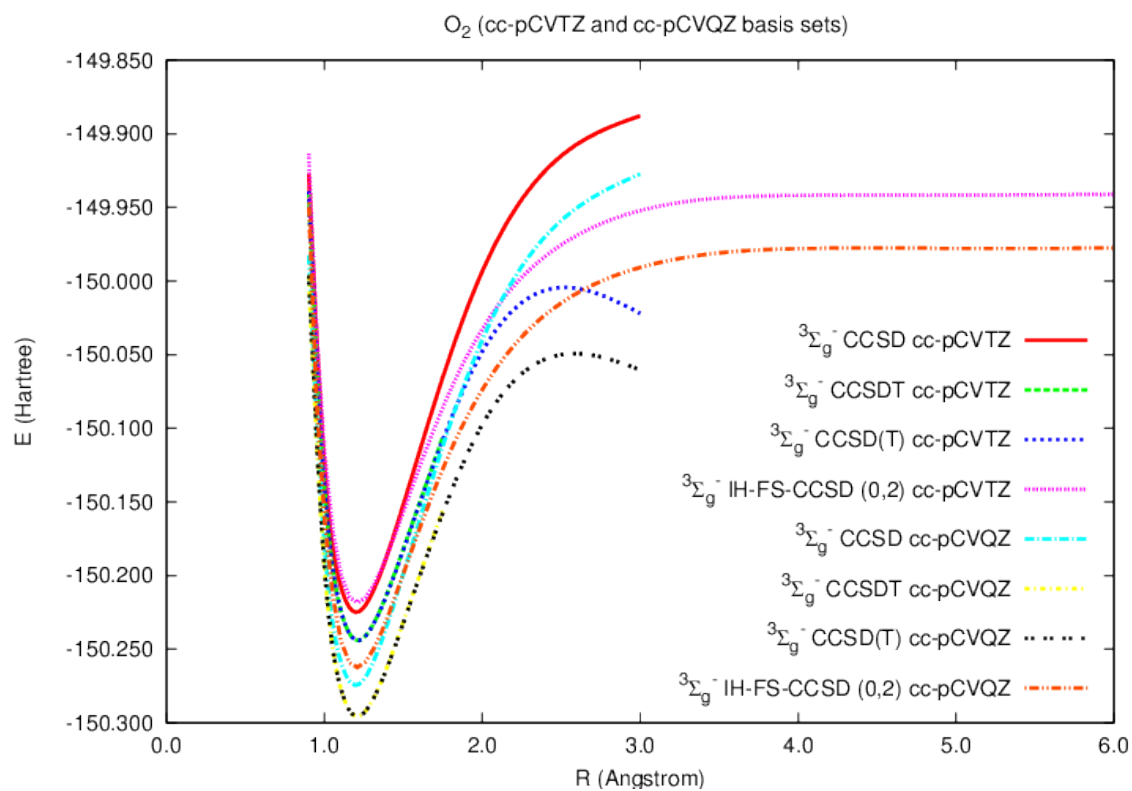
Rysunek 32. Stan podstawowy cząsteczkowego tlenu wyznaczony jedno- i wieloreferencyjnymi metodami CC. Obliczenia wykonano w bazie cc-pCVQZ.

Obliczenia dla stanów wzbudzonych w bazie cc-pCVQZ ograniczono do modelu DIP, ponieważ wykazano (Rys. 31), że model ten w lepszym stopniu opisuje dysocjację molekularnego tlenu. Wyniki przytoczone na Rysunku 33 pozostają w dobrej zgodności z krzywymi (0,2) Rysunku 31, co sugeruje niewielki wpływ bazy funkcyjnej na energię singletowych stanów wzbudzonych.

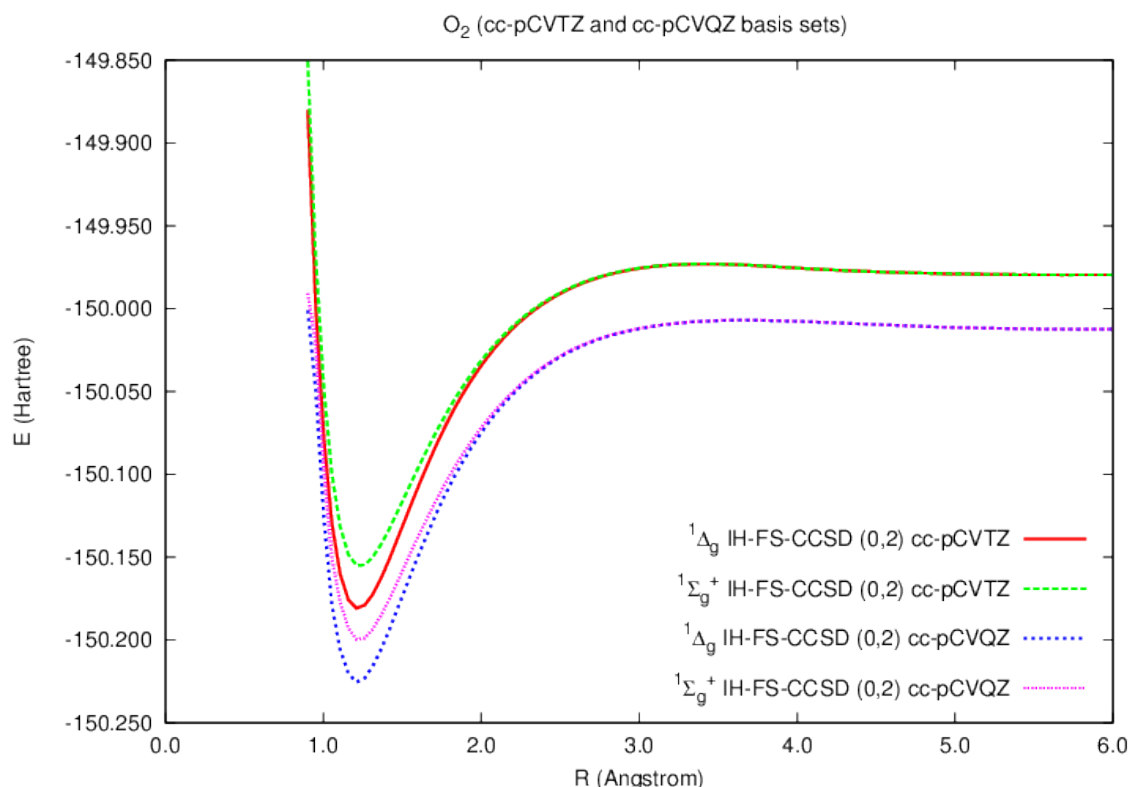


Rysunek 33. Stany wzbudzone cząsteczkowego tlenu wyznaczone wieloreferencyjną metodą CC w przestrzeni Focka w sektorze (0,2). Obliczenia wykonano w bazie cc-pCVQZ.

Rysunki 34 i 35 to zbiorcze przedstawienie wyników przytoczonych w tym rozdziale, mające na celu określenie ilościowego wpływu bazy funkcyjnej na wyznaczoną energię molekuly  $O_2$ . We wszystkich analizowanych metodach możemy zauważyć, że ze wzrostem bazy funkcyjnej obniża się energia badanego układu. Ilościowo różnica ta jest podobna dla metod jedno- i wieloreferencyjnych i wynosi około 0,05 Ha na całej długości krzywej.



Rysunek 34. Stan podstawowy cząsteczkowego tlenu wyznaczony jedno- i wieloreferencyjnymi metodami CC. Obliczenia wykonano w bazach cc-pCVTZ i cc-pCVQZ.



Rysunek 35. Stany wzbudzone cząsteczkowego tlenu wyznaczone wieloreferencyjną metodą CC. Obliczenia wykonano w bazach cc-pCVTZ i cc-pCVQZ.

## 6.4 Badania oddziaływań nanostruktur węglowych z atomami litu i sodu

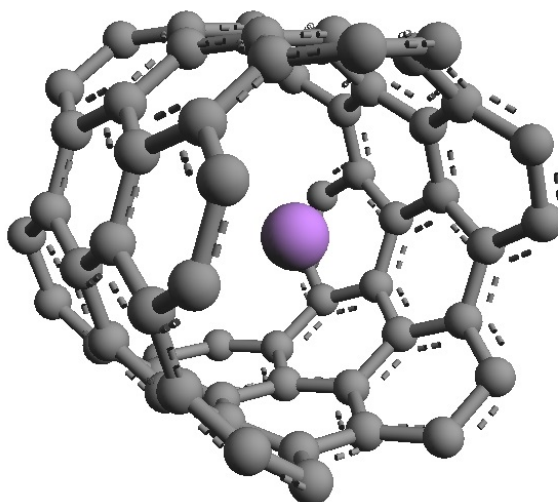
Przytoczone w poprzednich podrozdziałach rozważania na temat własności rodników LiC i NaC mogą stanowić podstawę badania oddziaływań między nanostrukturami węglowymi a atomami metali alkalicznych. Nanostruktury węglowe, takie jak grafen czy nanorurki, składają się z tysięcy atomów, dlatego nie mogą być modelowane przy użyciu metod *ab initio*. Najpopularniejszym podejściem dedykowanym dla tak dużych układów są metody oparte na Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT – *Density Functional Theory*) [96]. W celu zweryfikowania przydatności molekuł LiC oraz NaC jako modeli oddziaływań z nanostrukturami posłużyłam się właśnie tą metodą.

W literaturze [89] przytoczone zostało (w kontekście interkalowanych nanorurek węglowych) porównanie wyników DFT dla molekuły LiC z metodą MRCI (Multireference Configuration Interaction), która należy do metod *ab initio*. Jednakże metoda MRCI nie jest wymiarowo ekstensywna, w przeciwieństwie do metod CC. Ponadto wymaga ona doświadczenia w doborze stanów referencyjnych. Na przykład przy

wyznaczaniu energii wzbudzenia do stanów, którym odpowiada więcej niż jedna dominująca konfiguracja, możliwe jest znaczne niedoszacowanie energii korelacji stanu wzbudzonego. Metoda EOM-CC pozbawiona jest powyższych problemów, w związku z czym w niniejszej pracy to właśnie ona posłużyła jako punkt odniesienia do obliczeń DFT.

Nanorurki węglowe oraz grafen należą do układów periodycznych, których właściwości mogą być badane w formalizmie DFT przy użyciu pseudopotencjałów oraz bazy fal płaskich. Spośród programów umożliwiających tego typu obliczenia do niniejszych badań wybrano pakiet ABINIT [97,98]. Do generowania geometrii nanorurek użyto programu TubeGen [99].

Oddziaływanie między atomami metali a nanorurką zostały zamodelowane na przykładzie jednościennej nanorurki węglowej typu (5,5). Nanorurki o konformacji (n,m) gdzie  $n=m$  wykazują właściwości metaliczne, co zostało uwzględnione w obliczeniach DFT. Schemat badanego układu został przedstawiony na rysunku 36, a wyniki zamieszczono na rysunku 37.

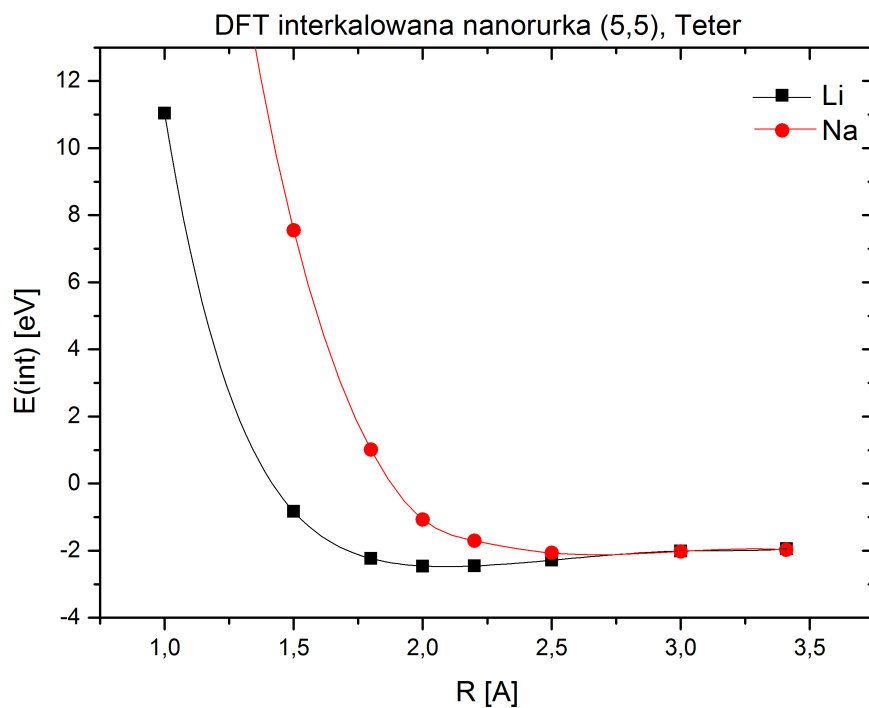


Rysunek 36. Schemat nanorurki węglowej (5,5) interkalowanej atomem metalu alkalicznego.

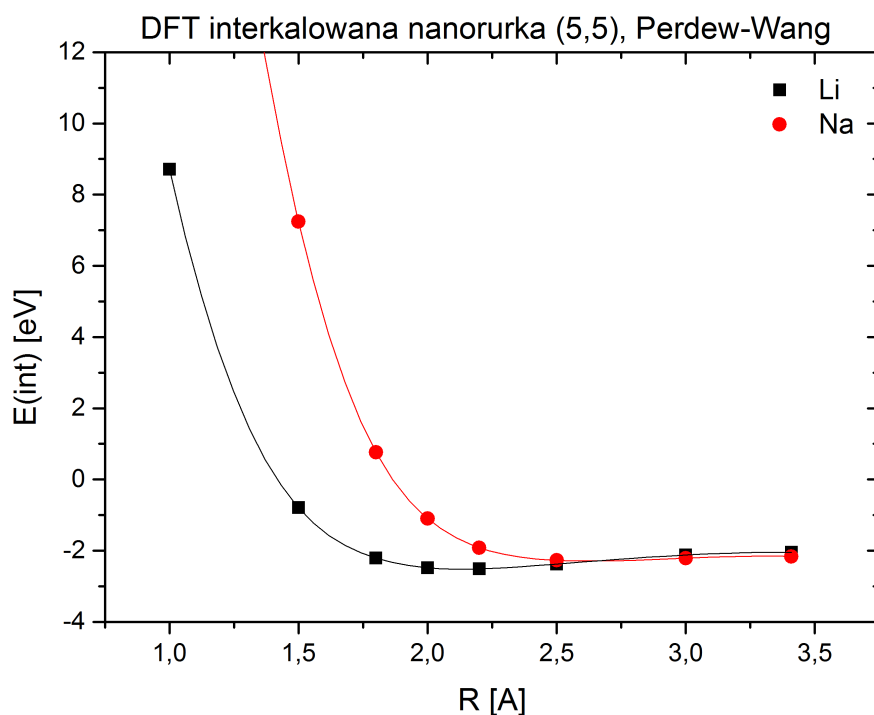
Obliczenia dla nanorurki (5,5) zostały wykonane w ramach przybliżenia lokalnej gęstości (LDA – Local Density Approximation), z użyciem parametryzacji Tetera [100]. Węgiel został opisany pseudopotencjałem Goedeckera-Tetera-Huttera [101], natomiast lit i sód pseudopotencjałami Troulliera-Martinsa [102]. Wszystkie zamieszczone w tym podrozdziale krzywe energii potencjalnej zostały wyznaczone w bazie fal płaskich. Przyjęto odcięcie energii kinetycznej na poziomie 25 Ha (50 Ry), a zbieżność wynosiła  $10^{-4}$  Ha.



Dla porównania wykonano również obliczenia z użyciem parametryzacji Perdew-Wanga [103] oraz pseudopotencjałów Troulliera-Martinsa dla wszystkich atomów. Wyniki przedstawiono na Rysunku 38.



Rysunek 37. Energia oddziaływania atomu metalu alkalicznego z nanorurką typu (5,5) obliczona metodą DFT (parametryzacja Tetera).



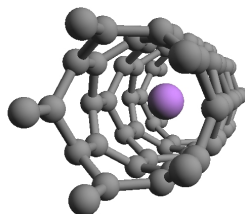
Rysunek 38. Energia oddziaływania atomu metalu alkalicznego z nanorurką typu (5,5) obliczona metodą DFT (parametryzacja Perdew-Wanga).

Powyższe wykresy obejmują przedział odległości między atomem a ścianą nanorurki nieprzekraczających  $3,41 \text{ Å}$ , gdyż tyle wynosi promień nanorurki o chiralności (5,5). Można zaobserwować, że oddziaływanie w układzie ma charakter przyciągający dla odległości większych niż  $1,5 \text{ Å}$ . Warto również zauważyć, że minimum energetyczne nie odpowiada położeniu atomu w centrum nanorurki, tylko pozycji zbliżonej do ścianki na odległość około  $2 \text{ Å}$ .

Wykresy 37 i 38 pozostają w jakościowej zgodności z krzywymi energii potencjalnej dla modelowych układów LiC oraz NaC, wyznaczonymi metodą TEA-EOM-CCSD. Po pierwsze można zauważyć, że obie metody dają w wyniku krzywe posiadające minimum energetyczne w obszarze ujemnych energii oddziaływania, co świadczy o wiązaniu atomów metali alkalicznych przez nanorurki węglowe. Ponadto zarówno obliczenia TEA-EOM-CCSD jak i DFT potwierdzają, że oddziaływanie przyciągające w układzie węgiel – sód jest słabsze niż w układzie węgiel – lit. Potwierdza to przewidywania, że cząsteczki LiC i NaC mogą w jakościowy sposób odzwierciedlać właściwości nanorurek interkalowanych atomami metali alkalicznych.

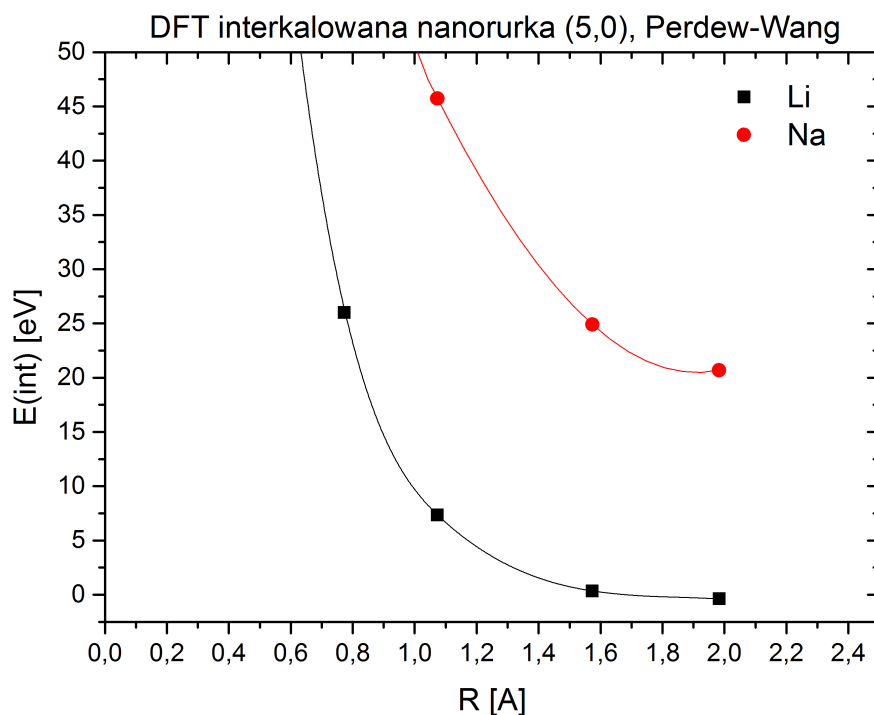
Dokonano również obliczeń dla nanorurki węglowej o chiralności (5,0). Jest ona znacz-

nie węższa od poprzednio analizowanej (5,5), jej promień wynosi zaledwie  $1,98\text{\AA}$  (Rys.39). W przeciwieństwie do innych nanorurek typu (n,0) jest ona metaliczna. Na wykresie 40 przedstawiono krzywe energii potencjalnej atomów litu i sodu, interkalowanych w jej wnętrzu.



Rysunek 39. Schemat nanorurki węglowej (5,0) interkalowanej atomem metalu alkalicznego.

Obliczenia dla nanorurki (5,0) zostały wykonane z użyciem parametryzacji Perdew-Wanga z poprawkami wynikającymi z przybliżenia uogólnionych gradientów (GGA – Generalized Gradient Approximation). Wszystkie pierwiastki zostały opisane pseudopotencjałami wygenerowanymi programem ONCVSP autorstwa Dona Hamana [104]. Przyjęto odcięcie energii kinetycznej na poziomie 25 Ha (50 Ry), a zbieżność wynosiła  $10^{-4}\text{Ha}$ .



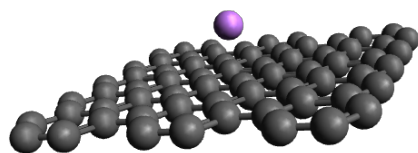
Rysunek 40. Energia oddziaływania atomu metalu alkalicznego z nanorurką typu (5,0) obliczona metodą DFT (parametryzacja Perdew-Wanga z poprawkami GGA).

Na powyższym wykresie możemy zaobserwować znaczne odstępstwo w stosunku do wykresów 37 – 38. Oddziaływanie przyciągające występuje wyłącznie w przypadku litu i ma dużo słabszy charakter niż dla nanorurki (5,5). Za układ związany możemy przyjąć nanorurkę (5,0) interkalowaną litem w odległości większej niż  $1,7\text{\AA}$  od jej ścianki. Nanorurka (5,0) interkalowana sodem stanowi układ niezwiązany o wysokiej, dodatniej energii oddziaływania. Jest tak, ponieważ promień van der Waalsa sodu ( $2,27\text{\AA}$ ) jest większy niż promień rozpatrywanej nanorurki.

Wykres 40 nie przedstawia tak dobrej zgodności z modelem TEA-EOM-CCSD, jak poprzednio przytoczone wykresy. Wynika to z faktu, że dla nanorurki o niewielkiej średnicy oddziaływanie z interkalowanym atomem nie przypomina procesu dysocjacji układu dwuatomowego. Przybliżenie to staje się uzasadnione dopiero dla nanorurek, w których przy oddalaniu się od ścianki słabnie przyciąganie i zaczyna ponownie rosnąć dopiero po przekroczeniu lokalnego maksimum w osi nanorurki. Ponadto zaproponowany dwuatomowy model wymaga, aby promień nanorurki znacznie przekraczał promień van der Waalsa interkalowanego atomu.

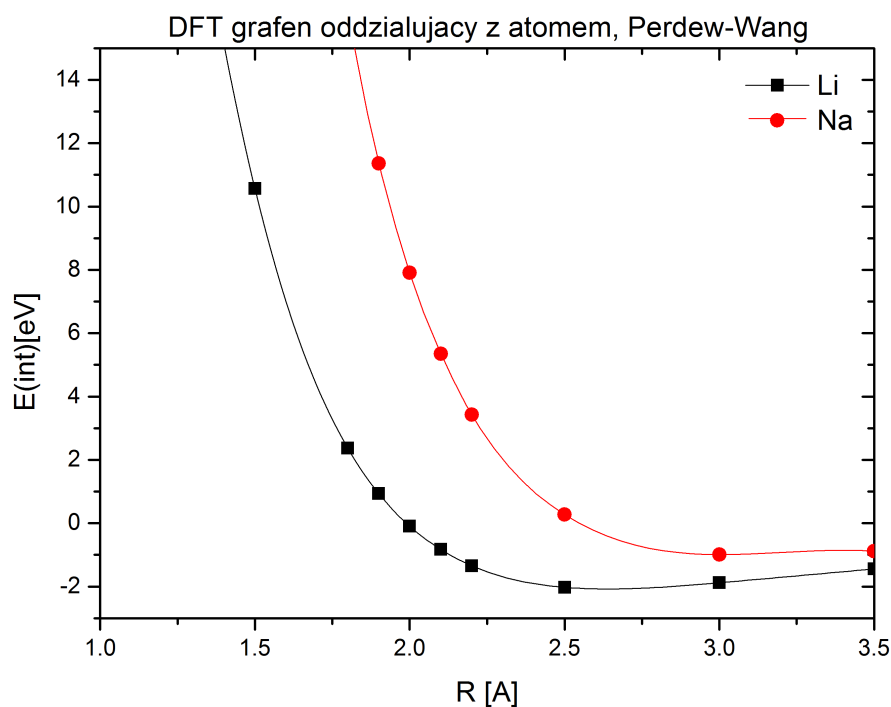
Kolejnym elementem badań jest zweryfikowanie, czy rodniki LiC i NaC stanowią rów-

nie użyteczny model oddziaływań między atomami metali alkalicznych a grafenem. Opublikowane dotąd prace teoretyczne sugerują, że powinno istnieć przyciąganie pomiędzy powierzchnią grafenu a atomem litu, co objawia się poprzez minimum na krzywej energii potencjalnej [105]. Aby to zweryfikować przeprowadzono serię obliczeń DFT energii dla układów grafen – lit oraz grafen – sód. Badane układy schematycznie przedstawiono na rysunku 41.



Rysunek 41. Schemat powierzchni grafenu oddziałującej z atomem metalu alkalicznego.

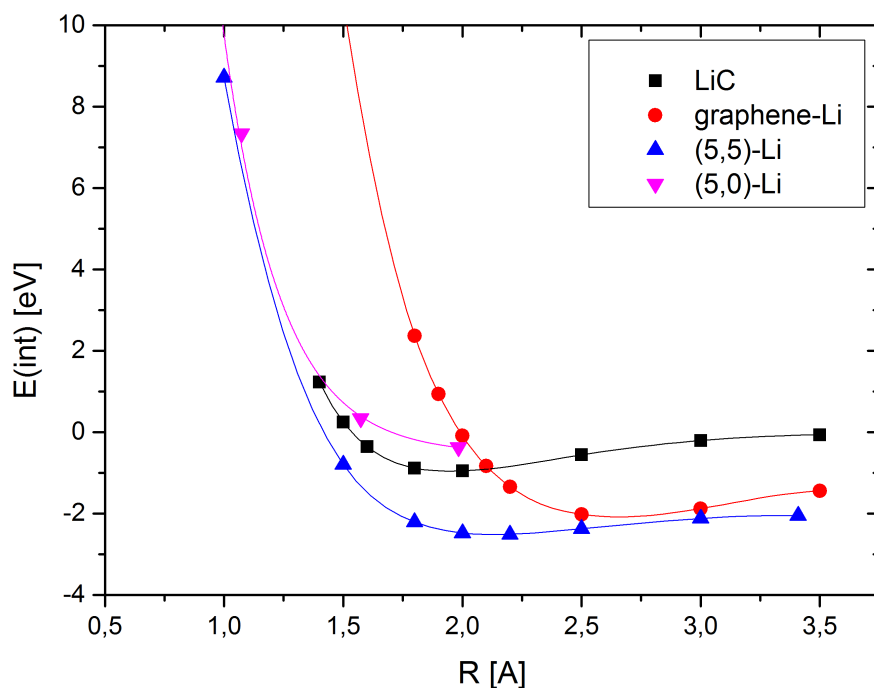
Obliczenia dla grafenu zostały wykonane przy użyciu funkcjonału LDA z parametryzacją Perdew-Wanga [103]. Wszystkie pierwiastki (węgiel, lit, sód) zostały opisane pseudopotencjałami Troulliera-Martinsa. Odcięcie energii kinetycznej ustalono na poziomie 35 Ha (70 Ry), a zbieżność wynosiła  $10^{-4}$  Ha. Wyniki zamieszczono na rysunku 42.



Rysunek 42. Energia oddziaływania atomu metalu alkalicznego z powierzchnią grafenu obliczona metodą DFT.

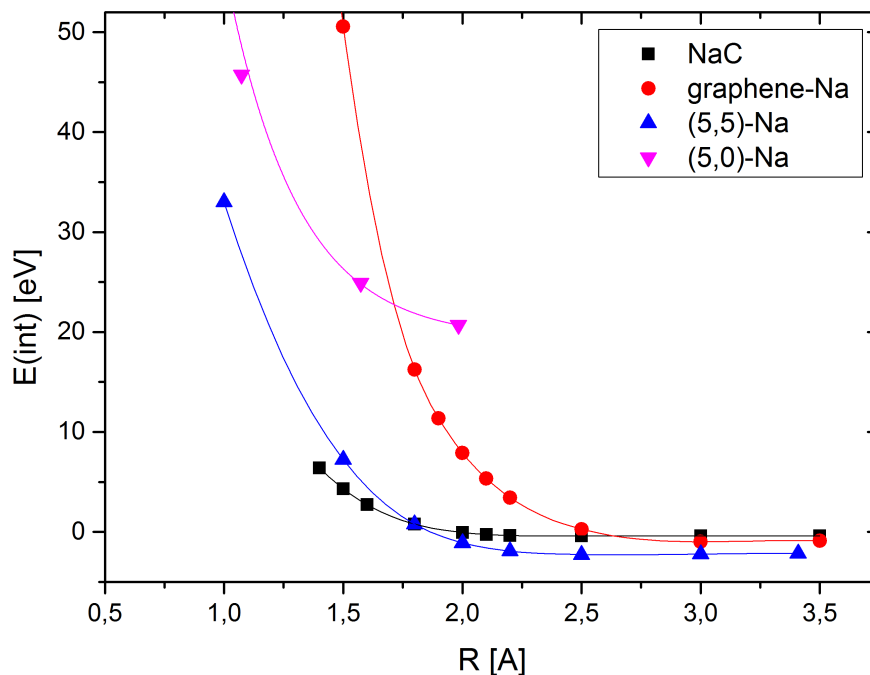
Aby ułatwić porównanie z wykresem 38, powyższy wykres również obrazuje zmiany energii w zakresie odległości międzyatomowej nieprzekraczającej  $3,5\text{\AA}$ . Niewielkie oddziaływanie pomiędzy atomem litu a monowarstwą grafenu zachowuje swój przyciągający charakter dla odległości z przedziału  $2 - 3\text{\AA}$ . Minimum krzywej energii potencjalnej oddziaływania Li - grafen ( $-2,02\text{ eV}$ ) jest nieco płytsze niż w przypadku nanorurki (5,5)  $-2,46\text{ eV}$ . Istotną różnicę zauważamy w przypadku oddziaływania Na - nanostruktura węglowa. Dla nanorurki (5,5) interkalowanej sodem minimalna energia wynosi  $-2,07\text{ eV}$ , podczas gdy dla powierzchni grafenu oddziałującej z sodem energia ta wynosi  $-0,99\text{ eV}$ . Oznacza to, że wiązanie w układzie sód - grafen jest znacznie słabsze niż pozostałe analizowane w tym rozdziale oddziaływania.

Krzywe zaprezentowane w tym rozdziale zostały również zestawione na zbiorczych wykresach przedstawiających oddziaływanie atomu litu (Rys. 43) i sodu (Rys. 44) z węglem i nanostrukturami węglowymi.



Rysunek 43. Energia oddziaływania atomu litu z węglem (metoda TEA-EOM-CCSD) oraz nanostrukturami węglowymi (metoda DFT).

Krzywa TEA-EOM-CCSD dla trójrodnika LiC kształtem przypomina krzywą oddziaływania litu wewnątrz nanorurki (5,5), są one jednak względem siebie przesunięte. Przesunięcie krzywej w kierunku wyższych energii związane jest z nieuwzględnieniem wyższych wzbudzeń w modelu TEA, co zostało omówione w poprzednim rozdziale. Pozostałe nanostruktury odbiegają zachowaniem od dwuatomowego modelu LiC, co oznacza że oddziaływanie między nimi a atomem litu nie przypomina procesu dysocjacji, tak jak to ma miejsce w nanorurce (5,5).



Rysunek 44. Energia oddziaływania atomu sodu z węglem (metoda TEA-EOM-CCSD) oraz nanostrukturami węglowymi (metoda DFT).

Krzywa TEA-EOM-CCSD dla NaC jest przesunięta w górę w stosunku do układu nanorurka (5,5)-Na jedynie dla odległości międzyatomowych przekraczających  $1,8\text{\AA}$ . Jest to związane z dużym promieniem van der Waalsa sodu, a co za tym idzie znacznym odpychaniem od ściany nanorurki dla mniejszych odległości. Ponadto oddziaływanie między sodem a nanorurką (5,0) jako jedyne z badanych nie ma charakteru przyciągającego, co zostało szczegółowo opisane w dyskusji wykresu 40.

## 7 Podsumowanie

W niniejszej pracy rozważono w sposób teoretyczny dwa warianty metody Potrójnego Powinowactwa Elektronowego (TEA). Najprostszy wariant (TEA-EOM-CCSD) został zaimplementowany w programie obliczeniowym i przetestowany na układach zawierających trzy niesparowane elektrony. Dla wariantu uwzględniającego wzbudzenia wyższego rzędu (TEA( $R_4$ )-EOM-CCSD) wyprowadzono równania w postaci diagramatycznej i algebraicznej. Ponadto dla obu wariantów przeanalizowano od strony teoretycznej możliwość wyznaczenia stanu podstawowego metodą CCSD lub



CCSDT. Rozważania na ten temat zamieszczono w rozdziale 6.

Część aplikacyjna pracy doktorskiej składała się z trzech części: obliczeń DIP i DEA dla molekularnego tlenu, obliczeń TEA dla trójrodników LiC i NaC oraz obliczeń DFT dla nanostruktur węglowych oddziałujących z atomami Li i Na.

Najważniejszym wnioskiem płynącym z pierwszej części obliczeń jest fakt, że molekula  $O_2$  jest lepiej opisywana przy pomocy modelu Podwójnego Potencjału Jonizacji (DIP) niż Podwójnego Powinowactwa Elektronowego (DEA). Potwierdza to przypuszczenie, że jon  $O_2^{2-}$ , izoelektronowy z cząsteczką fluoru, jest dobrym stanem referencyjnym, który zapewnia prawidłowe zachowanie asymptotyczne krzywych energii potencjalnej. Ponadto zbadano wpływ bazy funkcyjnej na uzyskane wyniki DIP i wykazano, że zarówno energia stanu podstawowego, jak i stanów wzbudzonych zależy w niewielkim stopniu od rozmiarów bazy. Efekt ten jest taki sam dla wszystkich rozpatrywanych odległości międzyatomowych, więc nie wpływa na własności, takie jak równowagowa długość wiązania, czy energia dysocjacji.

Druga część pracy zawiera przykłady zastosowań metody TEA-EOM-CC do wyznaczania krzywych energii potencjalnej. Po pierwsze rozpatrzono dysocjację trójrodnika LiC, stosując do obliczeń zarówno metody oparte na UHF, jak i RHF. Dokonano obserwacji, że krzywa uzyskana przy użyciu najprostszego modelu (TEA-EOM-CCSD) jest przesunięta w górę w stosunku do wyznaczonej metodą referencyjną (CAS-CCSD). Jest to efekt zaobserwowany już wcześniej, przy implementacji modeli DIP i DEA, wynikający z nieuwzględniania wzbudzeń wyższych rzędów. Ponadto dokonano szeregu obliczeń dla stanów wzbudzonych LiC, zbiegających się do tej samej asymptoty, co stan podstawowy. Świadczy to o poprawnym opisie energii stanu podstawowego i stanów wzbudzonych dla dużych odległości międzyatomowych. Obliczenia powtórzono dla trójrodnika NaC, ich wyniki jakościowo nie odbiegały od uzyskanych dla LiC. Najistotniejszą różnicą między tymi dwoma układami jest głębokość minimum krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego. W przypadku molekuly NaC minimum jest dużo płytsze niż dla LiC. Prowadzi to do wniosku, że wiązanie między litem i węglem jest mocniejsze niż między sodem i węglem.

Ostatnia część odbiega metodologicznie od dwóch poprzednich, ponieważ nie opiera się na formalizmie sprzężonych klasterów. W tej części posłużono się teorią funkcjonału gęstości elektronowej (DFT) do opisu oddziaływania nanostruktur węglowych z atomami metali alkalicznych. Interkalowane nanorurki są interesującym obiektem badań ze względu na możliwość transportu atomów i małych cząsteczek. Układy takie są jednak zbyt duże, aby zastosować do nich metodę sprzężonych klasterów,

stąd wybór innego podejścia. Uzyskane przy pomocy metody DFT wyniki prowadzą do wniosku, że trójrodniki LiC i NaC mogą stanowić użyteczne modele oddziaływań między atomami metali alkalicznych a nanorurkami i pokrewnymi strukturami węglowymi. Przeanalizowano trzy rodzaje nanostruktur: grafen, nanorurkę (5,5) o stosunkowo dużej średnicy przekroju oraz nanorurkę (5,0) o mniejszej średnicy. Uzyskane wyniki potwierdzają wniosek wysnuty z obliczeń dla dwuatomowych modeli, zgodnie z którym oddziaływanie między litem a powierzchnią nanostruktury jest mocniejsze niż w przypadku analogicznego oddziaływania atomu sodu. Ponadto można zauważyć, że dwuatomowe modele, którymi posługiwaliśmy się w metodzie TEA stanowią dobre przybliżenie dla struktur o większym przekroju. W przypadku takich struktur oddziaływanie między atomem a monowarstwą węglową bardziej przypomina dysocjację układu dwuatomowego.

## Literatura

- [1] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., **23**, 69 (1951)
- [2] G. Berthier, C. R. Acad. Sci., **238**, 91 (1954)
- [3] J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys., **22**, 571 (1954)
- [4] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., **32**, 179 (1960)
- [5] D. Crawford, H. Schaefer, T. Lee, J. Chem. Phys., **105**, 1060 (1996)
- [6] F. Coester, H. Kümmel, Nucl. Phys., **17**, 477 (1960)
- [7] J. Čížek, J. Chem. Phys., **45**, 4256 (1966)
- [8] J. Čížek, Adv. Chem. Phys., **14**, 35 (1969)
- [9] J. Paldus, J. Čížek, I. Shavitt, Phys. Rev. A, **5**, 50 (1972)
- [10] R.J. Bartlett, M. Musial, Rev. Mod. Phys., **79**, 291 (2007)
- [11] G.D. Purvis III, R.J. Bartlett, J. Chem. Phys., **76**, 1910 (1982)
- [12] M. Urban, J. Noga, S.J. Cole, R.J. Bartlett, J. Chem. Phys., **83**, 4041 (1985)
- [13] S.A. Kucharski, R.J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., **158**, 550 (1989)
- [14] M. Musial, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., **320**, 542 (2000)
- [15] R.J. Bartlett, J.F. Stanton, Reviews in Computational Chemistry, **5**, 65 (1999)
- [16] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **97**, 4282 (1992)
- [17] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **116**, 4382 (2002)
- [18] D. J. Rowe, Rev. Mod. Phys., **40**, 153 (1968)
- [19] J. Geersten, M. Rittby, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. Lett., **164**, 57 (1989)
- [20] J. F. Stanton, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **98**, 7029 (1993)
- [21] J. D. Watts and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., **233**, 81 (1995)
- [22] S. A. Kucharski, M. Wloch, M. Musial, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **115**, 8263 (2001)
- [23] K. Kowalski and P. Piecuch, J. Chem. Phys., **115**, 643 (2001)
- [24] A. I. Krylov, Annu Rev. Phys. Chem., **59**, 433 (2008)

- [25] M. Musiał, S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, *Adv. Quantum Chem.*, **47**, 209 (2004)
- [26] S. Hirata, *J. Chem. Phys.* **121**, 51 (2004)
- [27] M. Nooijen, J.G. Snijders, *Int. J. Quantum. Chem.*, **48**, 15 (1993)
- [28] J. F. Stanton, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **101**, 8938 (1994)
- [29] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1128 (2003)
- [30] M. Kamiya and S. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **125**, 074111 (2006)
- [31] J. R. Gour and P. Piecuch, *J. Chem. Phys.*, **125**, 234107 (2006)
- [32] M. Nooijen, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **102**, 3629 (1995)
- [33] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **119**, 1901 (2003)
- [34] M. Kamiya and S. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **126**, 134112 (2007)
- [35] M. Musiał, A. Perera, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **134**, 114108 (2011)
- [36] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **135**, 044121 (2011)
- [37] M. Musiał, Ł. Lupa, K. Szopa, S. A. Kucharski, *Struct. Chem.*, **23**, 1377 (2012)
- [38] J. Shen, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.*, **138**, 194102 (2013)
- [39] M. Musiał, J. Cembrzyńska, L. Meissner, *Adv. Quantum Chem.*, **68**, 173 (2014)
- [40] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Theory Comput.*, **7**, 3088 (2011)
- [41] M. Musiał, *J. Chem. Phys.*, **136**, 134111 (2012)
- [42] M. Musiał, K. Kowalska-Szojda, D. I. Lyakh, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **138**, 194103 (2013)
- [43] M. Tomza, M. H. Goerz, M. Musiał, R. Moszyński, Ch. P. Koch, *Phys. Rev. A*, **86**, 043424 (2012)
- [44] M. Tomza, W. Skomorowski, M. Musiał, R. Gonzáles-Férez, Ch. P. Koch, R. Moszyński, *Mol. Phys.*, **111**, 1781 (2013)
- [45] M. Musiał, S. A. Kucharski, *J. Chem. Theory Comput.*, **10**, 1200 (2014)
- [46] M. Musiał, M. Olszówka, D. I. Lyakh, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **137**, 174102 (2012)

- [47] M. Nooijen, *Int. J. Mol. Sci.*, **3**, 656 (2002)
- [48] M. Olszówka, M. Musiał, *Mol. Phys.*, **112**, 609 (2014)
- [49] I. Lindgren, *Int. J. Quantum Chem.*, **S12**, 3827 (1979)
- [50] M. A. Haque, D. Mukherjee, *J. Chem. Phys.*, **80**, 5058 (1984)
- [51] S. Pal, M. Rittby, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **137**, 273 (1987)
- [52] B. Jeziorski, J. Paldus, *J. Chem. Phys.*, **90**, 2714 (1989)
- [53] U. Kaldor, *Theor. Chim. Acta*, **80**, 427 (1991)
- [54] D. Mukherjee, S. Pal, *Adv. Quantum Chem.*, **20**, 292 (1989)
- [55] L. Meissner, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6670 (1991)
- [56] K. Jankowski, J. Paldus, I. Grabowski, K. Kowalski, *J. Chem. Phys.*, **97**, 7600 (1992)
- [57] L. Meissner, *Chem. Phys. Lett.*, **55**, 244 (1995)
- [58] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **121**, 1670 (2004)
- [59] D. Lyakh, M. Musiał, R. J. Bartlett, V. Lotrich, *Chem. Rev.*, **112**, 182 (2012)
- [60] J.-P. Malrieu, Ph. Durand, J.-P. Daudey, *J. Phys. B*, **18**, 809 (1985)
- [61] L. Meissner, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **102**, 7490 (1995)
- [62] L. Meissner, M. Nooijen, *J. Chem. Phys.*, **102**, 9604 (1995)
- [63] M. Musiał, L. Meissner, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **122**, 224110 (2005)
- [64] L. Meissner, *J. Chem. Phys.*, **108**, 9227 (1998)
- [65] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **129**, 044101 (2008)
- [66] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *Adv. Quantum Chem.*, **18**, 281 (1986)
- [67] T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989)
- [68] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **100**, 2975 (1994)
- [69] P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Theoret. Chimica Acta*, **28**, 213 (1973)
- [70] A. Sadlej, M. Urban, *J. Mol. Struct. Theochem*, **234**, 147 (1991)
- [71] M. Musiał, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **384**, 210 (2004)

- [72] M. Nooijen and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **107**, 6812 (1997)
- [73] T. Kuś, A. Krylov, *J. Chem. Phys.*, **136**, 244109 (2012)
- [74] T. Müller, M. Dallos, H. Lischka, Z. Dubrovay, P. G. Szalay, *Theor. Chem. Acc.*, **105**, 227 (2001)
- [75] J. Masik, I. Hubac, *Adv. Quantum. Chem.*, **31**, 75 (1998)
- [76] J. Pittner, P. Carsky, I. Hubac, *Int. J. Quantum Chem.*, **90**, 1031 (2002)
- [77] O. Demel, J. Pittner, *J. Chem. Phys.*, **124**, 144112 (2006)
- [78] U. S. Makapatra, B. Datta, D. Mukherjee, *J. Chem. Phys.*, **110**, 6171 (1999)
- [79] O. Demel, J. Pittner, *J. Chem. Phys.*, **128**, 104108 (2008)
- [80] S. Chattopadhyay, U. S. Mahapatra, R. K. Chaudhuri, *Chem. Phys.*, **401**, 15 (2012)
- [81] P. M. Sheridan, J. Xin, and L. M. Ziurys, *J. Chem. Phys.*, **116**, 5544 (2002)
- [82] A. Mavridis and J. F. Harrison, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1979 (1982)
- [83] A. I. Boldyrev, J. Simons, P. von, and R. Schleyer, *J. Chem. Phys.*, **99**, 8793 (1993)
- [84] F. B. C. Machado, R. Bravo, and O. Roberto-Neto, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **464**, 7 (1999)
- [85] A. Ricca and Ch. W. Bauschlicher, Jr., *Chem Phys. Lett.*, **244**, 32 (1995)
- [86] A. I. Boldyrev, N. Gonzales, and J. Simons, *J. Phys. Chem.*, **98**, 9931 (1994)
- [87] H.-J. Chen, H.-Y. Tang, X.-L. Cheng, and Q.-W. Wang, *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **26**, 740 (2010)
- [88] C. R. Brazier, *J. Chem. Phys.*, **98**, 2790 (1993)
- [89] M. Khantha, N. A. Cordero, J. A. Alonso, M. Cawkwell, L. A. Girifalco, *Phys. Rev. B*, **78**, 115430 (2008)
- [90] M. Musiał, *Mol. Phys.*, **108**, 2921 (2010)
- [91] E. Davidson, *J. Comput. Phys.*, **17**, 87 (1975)
- [92] K. Hirao, H. Nakatsuji, *J. Comput. Phys.*, **45**, 246 (1982)
- [93] J. Serrano-Pérez, G. Olasso-González, M. Merchán, L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys.*, **360**, 85 (2009)

- [94] ACES2 is a program product of the Quantum Theory Project, University of Florida. Authors: J.F. Stanton, J. Gauss, S.A. Perera, J.D. Watts, A.D. Yau, M. Nooijen, N. Oliphant, P.G. Szalay, W.J. Lauderdale, S.A. Kucharski, S.R. Gwaltney, S. Beck, A. Balkova, M. Musial, D.E. Bernholdt, K.K. Baeck, P. Rozyczko, H. Sekino, C. Huber, J. Pittner, W. Cencek, D. Taylor, and R.J. Bartlett. Integral packages included are VMOL (J. Almlöf and P.R. Taylor); VPROPS (P. Taylor); ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Joergensen, J. Olsen, and P.R. Taylor).
- [95] K.P. Huber, G. Herzberg, "Constants of Diatomic Molecules" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899
- [96] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B, **136**, 864 (1964)
- [97] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger, Computer Phys. Commun., **180**, 2582 (2009)
- [98] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, and D.C. Allan. Zeit. Kristallogr., **220**, 558 (2005)
- [99] TubeGen 3.4 (web-interface, <http://turin.nss.udel.edu/research/tubegenonline.html>), J. T. Frey and D. J. Doren, University of Delaware, Newark DE, 2011.
- [100] S. Goedecker, M. Teter, J. Huetter, Phys.Rev.B, **54**, 1703 (1996)
- [101] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, Phys Rev B, **58** 3641 (1998)
- [102] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B, **43**, 1993 (1991)
- [103] J.P. Perdew and Y.Wang, PRB, **45**, 13244 (1992)
- [104] D. R. Hamann (2013), arXiv:1306.4707
- [105] M. Khantha, N. A. Cordero, L. M. Molina, J. A. Alonso and L. A. Girifalco, Phys.Rev.B, **70**, 125422 (2004)